

Flame-retardant epoxy resins and flame retarders for epoxy resins

Publication number: EP0806429

Publication date: 1997-11-12

Inventor: UTZ RAINER DR (DE); SPRENGER STEPHAN DR (DE)

Applicant: SCHILL & SEILACHER (DE)

Classification:

- international: C07F9/655; C07F9/6571; C08G59/14; C08G59/30; C08K5/5313; H05K1/03; C07F9/00; C08G59/00; C08K5/00; H05K1/03; (IPC1-7): C07F9/655; C07F9/6571; C08K5/5313; C08L63/00

- European: C07F9/655J; C07F9/6571L2; C08G59/14K8; C08G59/30D; C08K5/5313


Application number: EP19970250149 19970506

Priority number(s): DE19961019095 19960506

Also published as:


 EP0806429 (A3)


 DE19619095 (A1)


 EP0806429 (B1)


 ES2167676T (T3)


Cited documents:

 EP0646587

 EP0675131

 DE2652007

 XP002073999

 JP60248728

more >>

Report a data error here

Abstract of EP0806429

Derivatives of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or its intramolecular esters of formula (Ia-f) are new: R<1>-R<8> = hydrogen or hydrocarbyl (optionally containing oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon and/or halogen atom(s)), not more than 3 of the groups R<1>-R<4> are hydrogen, and the groups R<1>-R<8> may be linked to form a cyclene; R<9> = hydrocarbyl with epoxy function(s) and optionally with hetero atom(s) as above. Also claimed is a process for the production of flame-inhibiting compositions.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 806 429 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
12.11.1997 Patentblatt 1997/46

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C07F 9/655, C08K 5/5313,  
C08L 63/00, C07F 9/6571**

(21) Anmeldenummer: **97250149.8**

(22) Anmeldetag: **06.05.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT CH DE ES FR GB IT LI NL**

• **Sprenger, Stephan, Dr.**  
**21509 Glinde (DE)**

(30) Priorität: **06.05.1996 DE 19619095**

(74) Vertreter: **UEXKÜLL & STOLBERG**  
**Patentanwälte**  
**Beselerstrasse 4**  
**22607 Hamburg (DE)**

(71) Anmelder: **Schill & Sellacher GmbH & Co.**  
**D-22113 Hamburg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Utz, Rainer, Dr.**  
**20251 Hamburg (DE)**

### (54) **Flammfeste Epoxidharze und Flammenschutzmittel für Epoxidharze**

(57) Die Erfindung betrifft flammfeste Epoxidharze und Flammenschutzmittel für Epoxidharze, wobei auch neue Verbindungen und Zusammensetzungen vorgeschlagen werden. Die als Flammenschutzmittel verwendeten Verbindungen basieren auf Derivaten der 4-Hy-

droxy-butan-1-Phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters und sind vorzugsweise von den entsprechenden ungesättigten Verbindungen abgeleitet, insbesondere von der 4-Hydroxy-1,3-Butadien-1-Phosphinsäure und/oder ihrem intramolekularen Ester.

**EP 0 806 429 A2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Flammenschutzmittel für Epoxidharze und daraus hergestellte Erzeugnisse sowie für Zusammensetzungen, die Epoxidverbindungen enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung neue Verbindungen und Zusammensetzungen, die für den genannten Einsatzzweck geeignet sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen. Schließlich betrifft die Erfindung flammfeste Epoxidharze und deren Verwendung.

Epoxidharze bzw. Epoxidharzsysteme werden heutzutage in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen eingesetzt, da sie über ein breites, individuell anpaßbares Eigenschaftsspektrum verfügen, und nach der Aushärtung sehr gute mechanische und chemische Kennwerte aufweisen. So werden Epoxidharzsysteme in Lacken und Beschichtungen, in Verklebungen der unterschiedlichsten Materialien, in Form- und Vergußmassen, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (und deren Vorstufe, den Prepregs) sowie vielen weiteren Gebieten eingesetzt.

Bei einer Reihe dieser Anwendungen wird eine Schwerbrennbarkeit bzw. eine sogenannte flammhemmende oder FlammSchutzausrüstung gefordert. Dies ist besonders bei Einsatzgebieten wie Verbundwerkstoffen (Composites) für den Flugzeugbau oder Leiterplatten und Bauteilen für Elektronik-Anwendungen der Fall, wird jedoch auch oft bei Beschichtungen, Verklebungen und Formmassen gefordert.

Es hat daher nicht an Versuchen gemangelt, diese Forderung zu erfüllen. Eine Übersicht über das breite Spektrum der FlammSchutzausrüstung von Epoxidharzsystemen gibt u.a. "Chemistry and Uses of Fire Retardants" von J.W. Lyons, erschienen 1970 im Verlag Wiley & Sons, Inc. Dort wird der Einsatz von Aluminiumverbindungen, halogenierten Verbindungen, auch mit Antimonverbindungen als Synergisten, sowie die Verwendung von Phosphorverbindungen beschrieben. Eine Übersicht über neuere Entwicklungen enthält u.a. "Fire and Flame Retardant Polymers" von A. Yehaskel, Noyes Data Corp., New Jersey, USA, 1979 oder "International Plastics Flammability Handbook", 2. Auflage, erschienen 1990 im Carl Hanser Verlag, München.

Zur Anwendung kommen derzeit eine ganze Reihe verschiedener FlammSchutzmittel wie etwa Aluminiumoxidhydrate, basische Aluminiumcarbonate, Magnesiumhydroxide, diverse Borate und Phosphate, die den Epoxidharzsystemen als nicht reaktives Additiv zugesetzt werden. Reaktive Systeme sind vor allem Halogenverbindungen, besonders bromierte Aromaten, die (oftmals unter Verwendung von Antimonverbindungen als Synergisten) vor oder während der Aushärtung chemisch in das dreidimensionale Netzwerk des Epoxidsystems eingebunden werden. Durch die Verwendung von reaktiven FlammSchutzkomponenten wird die Beeinträchtigung der Produkteigenschaften im Vergleich zu nicht reaktiven Additiven deutlich verringert.

Die am häufigsten verwendeten Halogenverbindungen führen jedoch zu erheblichen Problemen bei der Entsorgung von ausgehärteten Produkten aus Epoxidharzsystemen. Außerdem können im Schmelz- oder Brandfall toxischologisch außerordentlich bedenkliche Verbindungen entstehen. Dies führte zur Entwicklung einer Reihe von Phosphorverbindungen, welche reaktiv in die Epoxidharzmatrix eingebunden werden können.

Die DE 26 52 007 A1 offenbart phosphorhaltige Epoxidharze, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Flammfestausrüstung. Bei dem Herstellungsverfahren wird das Epoxidharz mit einem Phospholan umgesetzt.

Die DE 43 08 184 A1 offenbart Epoxidharzmischungen zur Herstellung von Prepregs und Verbundwerkstoffen, die ohne den Zusatz von externen FlammSchutzmitteln schwer brennbare Formstoffe liefern. Die Epoxidharzmischungen enthalten neben einem aromatischen Polyamin als Härter ein phosphormodifiziertes Epoxidharz, welches aus Struktureinheiten aufgebaut ist, die sich ableiten (a) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und (b) von wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe Phosphinsäuren, Phosphonsäuren, Pyrophosphonsäuren und Phosphonsäurehalbestern. Es wird näher ausgeführt, daß es sich bei den Phosphinsäuren um Dialkylphosphinsäuren, vorzugsweise mit 1-6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkylarylphosphinsäuren oder Diarylphosphinsäuren handelt. Beispielhaft genannte Phosphinsäuren sind Dimethylphosphinsäure, Methylethylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Dipropylphosphinsäure, Ethylphenylphosphinsäure und Diphenylphosphinsäure.

Auch die DE 43 08 187 A1 beschreibt Epoxidharzmischungen zur Herstellung von Prepregs und Verbundwerkstoffen, die ohne den Zusatz von externen FlammSchutzmitteln schwer brennbare Formstoffe liefern. Diese Epoxidharzmischungen enthalten neben einem aromatischen Polyamin als Härter ein phosphormodifiziertes Epoxidharz, das aus Struktureinheiten aufgebaut ist, welche sich ableiten (a) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und (b) von Phosphinsäure- und/oder Phosphonsäureanhydriden.

In der DE 43 18 013 A1 sind fünfwertige Phosphor-Verbindungen beschrieben, die als Zwischenprodukt oder FlammSchutzadditiv eingesetzt werden können. Diese vorbekannten Verbindungen haben eine wesentlich andere Struktur als die erfindungsgemäßen FlammSchutzmittel.

Die DE 43 40 834 A1 betrifft phosphormodifizierte Epoxidharze, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Die Epoxidharze enthalten Struktureinheiten, die sich ableiten (a) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und (b) von Pyrophosphonsäuren und/oder Phosphonsäurehalbestern.

Die DT 26 46 218 A1 betrifft nicht Epoxidharze, sondern flammfeste Polyester. Als FlammSchutzmittel werden insbesondere Derivate des 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxids (nachfolgend als DOP bezeichnet) verwendet. Die FlammSchutzmittel werden hergestellt, indem das DOP, welches gegebenenfalls am Benzolkern sub-

stituiert ist, mit einer ungesättigten Verbindung mit einer esterbildenden funktionellen Gruppe umgesetzt wird, oder durch Veresterung mit einem Diol oder einer Carbonsäure gleichzeitig oder nach der vorstehend genannten Reaktion. Die ungesättigte Verbindung wird vorzugsweise aus Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Glutaconsäure etc., oder ihren Anhydriden und Estern ausgewählt. Besonders bevorzugt sind Itaconsäure oder niedere Alkylester oder das Anhydrid von Itaconsäure.

Forderungen, die an eine zeitgemäße FlammSchutzausrüstung für Epoxidharzsysteme gestellt werden, sind u.a. keine Verschlechterung der mechanischen und chemischen Eigenschaften wie z.B. Festigkeit, Modul, Thermoformbeständigkeit, Beständigkeit gegen Lösungsmittel und aggressive Chemikalien. Eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften ist jedoch genauso unerwünscht. Auch eine Verminderung der Haftung von Klebstoffen oder der Haftung an Geweben bei der Prepreg- oder Composité-Herstellung ist grundsätzlich auszuschließen. Auch dürfen Lagerstabilitäten von Einkomponentensystemen (z.B. Klebstoffe, Prepregs), die ja bereits einen Härter enthalten, nicht negativ beeinflusst werden.

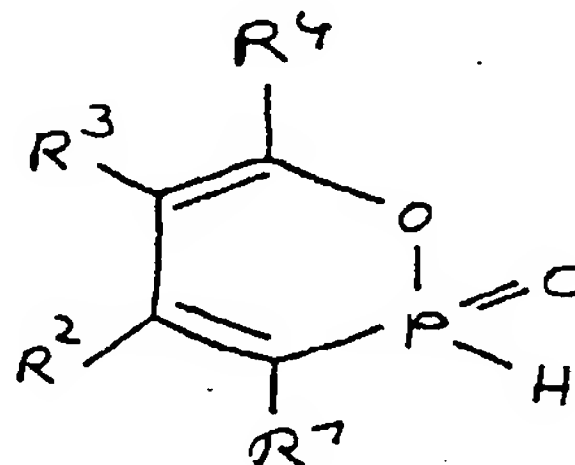
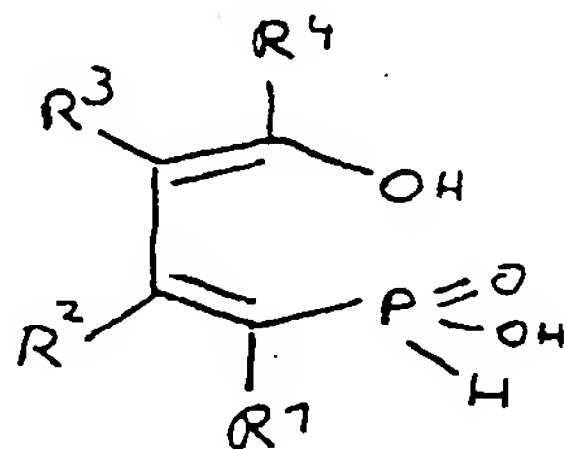
Im Hinblick auf die genannten Anforderungen besteht ein Bedürfnis nach einer verbesserten FlammSchutzausrüstung für Epoxidharzsysteme. Aufgabe der Erfindung ist es, neue Verbindungen und Zusammensetzungen zu schaffen, die für den genannten Einsatzzweck geeignet sind. Zur Aufgabe gehört auch die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung der neuen Zusammensetzungen. Weiterhin gehört zur Aufgabe, neben den neuen Verbindungen und Zusammensetzungen auch als solche bekannte Verbindungen für die Verwendung als FlammSchutzmittel für Epoxidharzsysteme vorzuschlagen. Schließlich betrifft die Aufgabe neue, flammfeste Epoxidharze, deren Verwendung und daraus hergestellte Erzeugnisse.

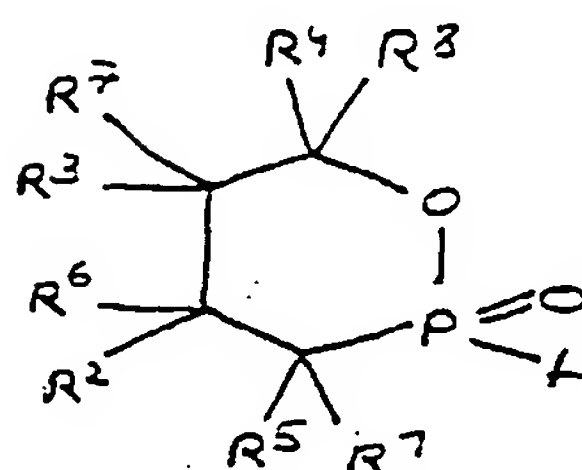
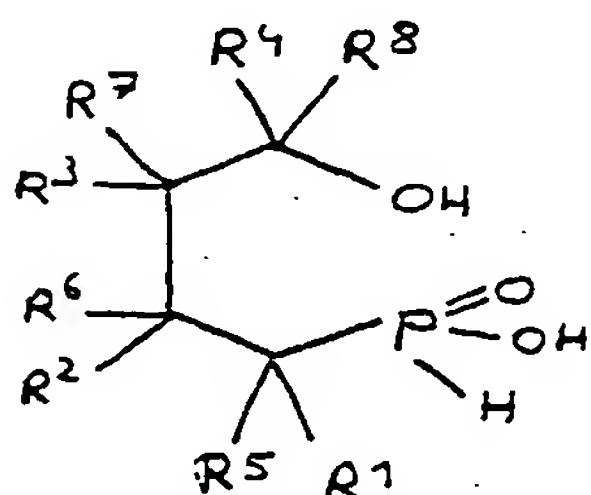
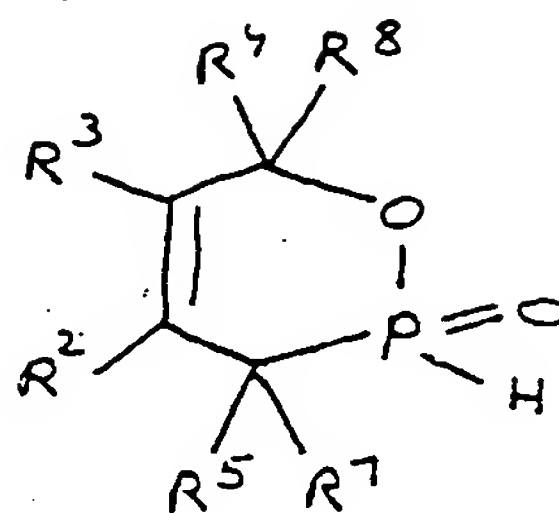
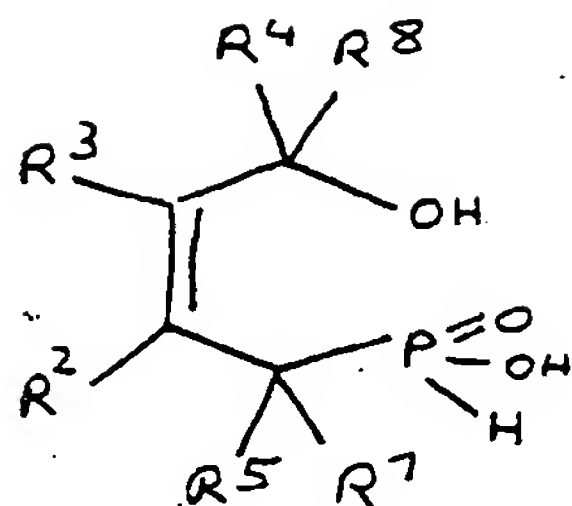
Die Aufgabe wird durch die in den unabhängigen Patentansprüchen bezeichneten Ausführungsformen der Erfindung gelöst. Besonders bevorzugte Ausführungsformen ergeben sich aus den abhängigen Patentansprüchen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen FlammSchutzausrüstung besteht in ihrer universellen Einsetzbarkeit, d.h. ihrer Verwendbarkeit in völlig unterschiedlichen Anwendungsgebieten wie Composites (Verbundwerkstoffe), Leiterplatten, Vergußmassen, Formstoffen, Verklebungen, Lacken, Beschichtungen usw. Übliche Standardhärter können in Kombination mit der erfindungsgemäßen FlammSchutzausrüstung verwendet werden. Eine einwandfreie Mischbarkeit der erfindungsgemäßen FlammSchutzmittel mit Epoxidharzsystemen ist gegeben, so daß die FlammSchutzausrüstung den Erfordernissen der jeweiligen Anwendung angepaßt werden kann und eine optimale Verarbeitbarkeit gewährleistet ist.

In einer Vielzahl von Versuchen hat sich eine bestimmte Struktur von Phosphorverbindungen als besonders vorteilhaft herausgestellt, um die eingangs genannten Anforderungen zu erfüllen und die vorstehend genannten Vorteile zu erzielen. Die gemäß der Erfindung als FlammSchutzmittel eingesetzten Verbindungen können direkt mit Epoxidharzen und epoxidfunktionellen Verbindungen vermischt und verarbeitet werden, wobei dann die chemische Einbindung der Phosphorverbindungen zum größten Teil bei der Aushärtung erfolgt. Ebenso können diese Phosphorverbindungen jedoch auch vorher ganz oder teilweise mit epoxidfunktionellen Verbindungen umgesetzt werden und anschließend in reiner oder abgemischter Form verarbeitet werden. Vorteilhaft sind dabei die bessere Mischbarkeit mit Epoxidharzen sowie die einfachere Handhabung. Aus diesen verschiedenen Möglichkeiten ergeben sich unterschiedliche Ausführungsformen der Erfindung.

Alle Ausführungsformen der Erfindung beruhen auf der Erkenntnis, daß bestimmte Derivate und Zusammensetzungen, die von der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihrem intramolekularen Ester abgeleitet sind, sich besonders gut für die FlammSchutzausrüstung von Epoxidharzsystemen eignen. Die Derivate der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und ihrer intramolekularen Ester haben die folgende Struktur:





Die ringgeöffnete Säureform wird durch Abspaltung von Wasser in die cyclische Esterform überführt. Dabei steht die cyclische Esterform im Gleichgewicht mit der ringgeöffneten Säureform. Dieses Gleichgewicht kann thermisch beeinflusst werden. Sowohl die cyclische als auch die ringgeöffnete Form, als auch die Mischung beider, in jedem möglichen Verhältnis, können erfindungsgemäß zur FlammSchutzausrüstung von Epoxidharzsystemen eingesetzt werden.

Bei den Resten R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> handelt es sich bevorzugt um Kohlenwasserstoffreste, die Bestandteil cyclischer, aliphatischer oder aromatischer Systeme sind. Insbesondere handelt es sich dabei um Fünf- oder Sechsringe. Auch heterocyclische und/oder mehrkernige Verbindungen können zur Erzielung der flammhemmenden Eigenschaften verwendet werden.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung von epoxyfunktionellen Verbindungen und ihr anschließender Einsatz in Epoxidharzsystemen zum Zwecke des FlammSchutzes. Im einzelnen handelt es sich dabei um die Epoxyfunktionalisierung der genannten Phosphorverbindungen durch Umsetzungen mit

- 1) Epichlorhydrin und verwandten Verbindungen,
- 2) Bisphenol-A und Bisphenol-F Epoxidharzen sowie deren Mischungen, auch in höheren Molekulargewichten,
- 3) novolakbasierten Epoxidharzen sowie novolak-/kresolbasierten Epoxidharzen,
- 4) sogenannten Reaktivverdünnern, d.h. di- bis pentaepoxyfunktionellen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Verbindungen, und
- 5) N-Glycidylverbindungen aus aromatischen oder cycloaliphatischen Aminen oder Polyaminen sowie
- 6) Gemischen der in 1) bis 5) beschriebenen Verbindungen.

Gemäß dieser Ausführungsform werden die Epoxidverbindungen im Überschuß mit der ringgeöffneten und/oder ringgeschlossenen Phosphorverbindung umgesetzt, so daß als Produkt eine epoxyfunktionelle, phosphorhaltige Verbindung entsteht.

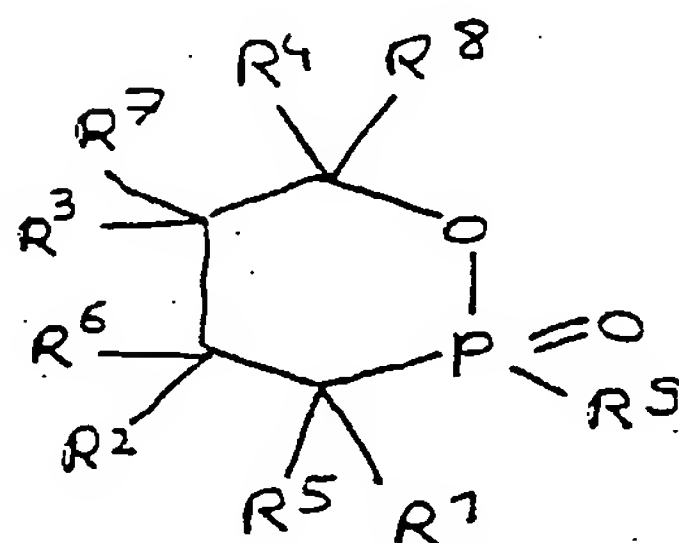
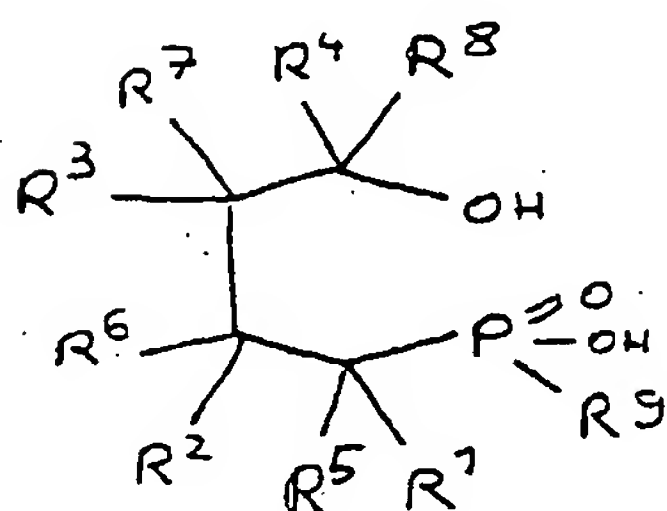
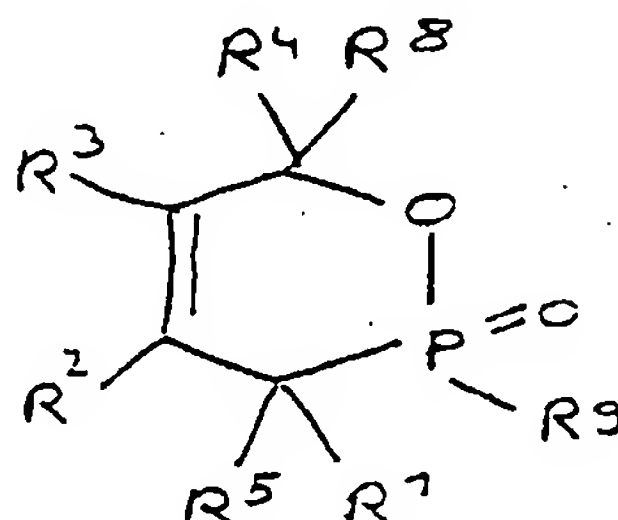
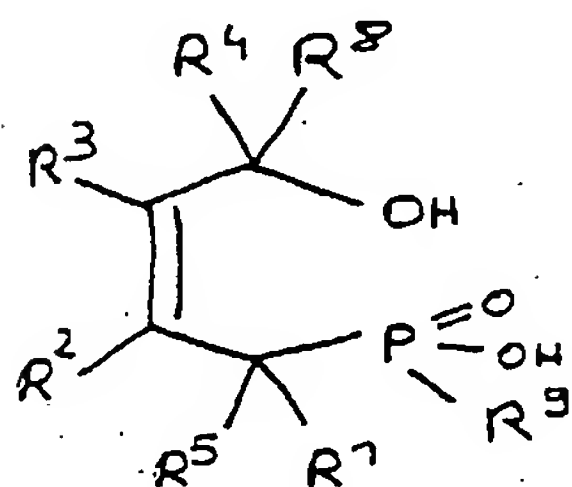
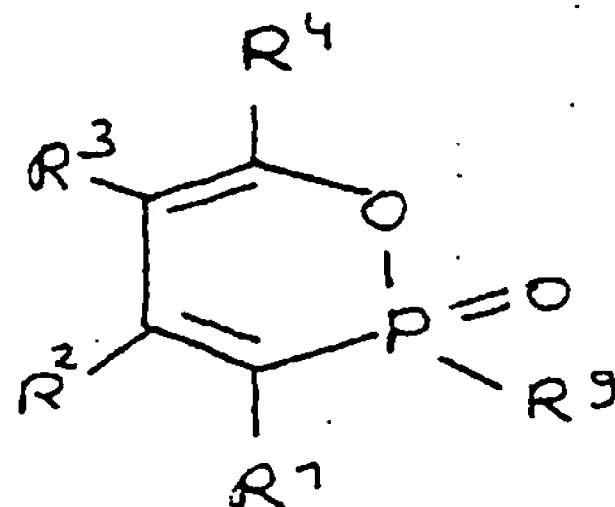
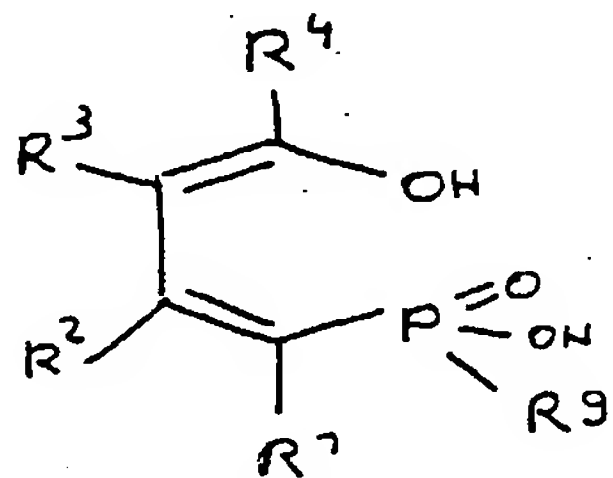
Es muß jedoch keineswegs immer eine vollständige, hundertprozentige Umsetzung zu einer epoxyfunktionellen Verbindung durchgeführt werden. Vielmehr kann es sinnvoll sein, nur eine teilweise Umsetzung durchzuführen, wobei als Produkt dann die jeweilige ringgeöffnete oder ringgeschlossene Phosphorverbindung in Mischung mit der epoxyfunktionalisierten Phosphorverbindung sowie nicht umgesetztem Reagenz, z.B. einem Bisphenol-A-Harz, vorliegt.



Ebenso können Mischungen von ringgeöffneter und ringgeschlossener Phosphorverbindung, ihre epoxyfunktionalisierten Umsetzungsprodukte und nicht umgesetztem Reagenz vorliegen. Auch können mehrere Reagenzien verwendet werden, ebenso können den reinen Umsetzungsprodukten oder den oben beschriebenen Mischungen weitere Additive hinzugefügt werden, so z.B. Reaktivverdünner zur Einstellung einer bestimmten Viskosität oder Tenside als Benetzungshilfen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung oder Verwendung von Zwischenprodukten, die aus den vorher beschriebenen phosphorhaltigen Verbindungen hergestellt werden, zur flammhemmenden Ausrüstung von Epoxidharzen. Dies kann von Vorteil sein, wenn die weitere Umsetzung mit einer epoxyfunktionellen Verbindung, wie z. B. einem Bisphenol-A-Harz, exakt gesteuert werden soll. Solche Zwischenprodukte können z.B. die Umsetzungsprodukte der oben beschriebenen phosphorhaltigen Verbindungen mit Maleinsäure oder ähnlichen Verbindungen sein, wobei im Falle der Verwendung von Maleinsäure die ringgeschlossene Form der Phosphorverbindung an die Doppelbindung addiert wird. Ein anderes mögliches Zwischenprodukt ist das Umsetzungsprodukt der oben beschriebenen Phosphorverbindungen mit Itaconsäure. Auch können Säureanhydride als Reagenzien zur Herstellung der Zwischenstufen verwendet werden.

Gemäß einer Ausführungsform betrifft die Erfindung neue, epoxyfunktionelle Derivate der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure bzw. ihres intramolekularen Esters entsprechend folgenden Formeln:



in denen R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, mit der Maßgabe, daß höchstens drei der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> Wasserstoff sind, und zwei oder mehr der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können, und R<sup>9</sup> eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die mindestens

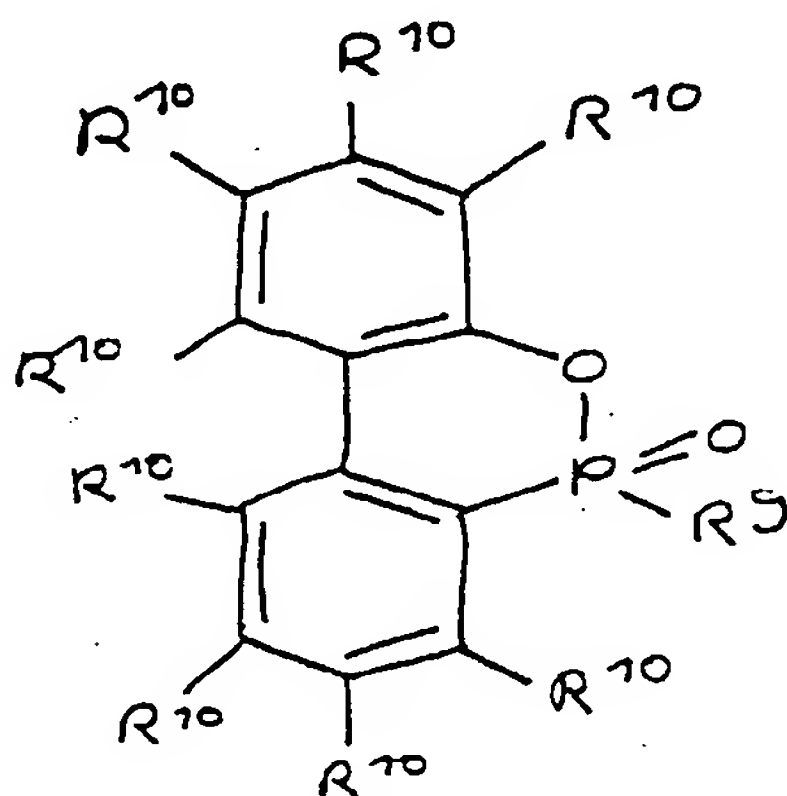
eine Epoxyfunktion aufweist, und die darüber hinaus ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthalten kann.

Das erfindungsgemäße epoxyfunktionelle Derivat hat vorzugsweise einen Phosphorgehalt von 2 bis 16 Gew.-%. Bei diesem Phosphorgehalt stellt das Derivat ein besonders wirksames Flammenschutzmittel dar. Der Phosphorgehalt läßt sich durch geeignete Auswahl der Reste  $R^1$  bis  $R^8$  innerhalb des genannten Bereiches einstellen. Je größer z.B. die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den Resten  $R^1$  bis  $R^8$  ist, umso kleiner ist der relative Beitrag des Phosphors aus der Phosphinsäuregruppe zum Molekulargewicht. Andererseits kann der Phosphorgehalt dadurch erhöht werden, daß einer der Reste  $R^1$  bis  $R^8$  Phosphor als Heteroatom enthält. Der Phosphorgehalt soll insbesondere 2 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt 3 bis 8 Gew.-% betragen.

Vorzugsweise enthalten  $R^1$  bis  $R^8$  zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome.

Diese neuen Verbindungen eignen sich hervorragend für den Einsatz als Flammenschutzmittel für Epoxidharzsysteme. Aufgrund ihrer Struktur sind sie auch sehr gut verarbeitbar und insbesondere mit Epoxidharzen gut mischbar.

Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugtes Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure bzw. ihres intramolekularen Esters ist dadurch gekennzeichnet, daß die Esterform folgender Formel entspricht:

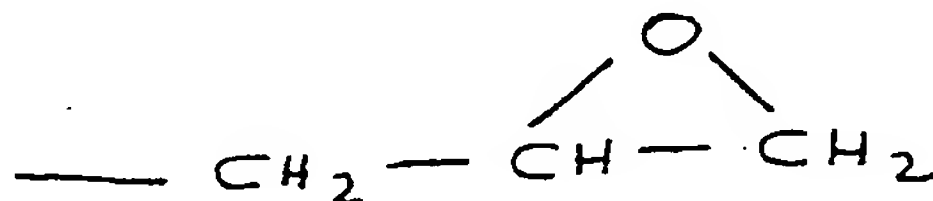


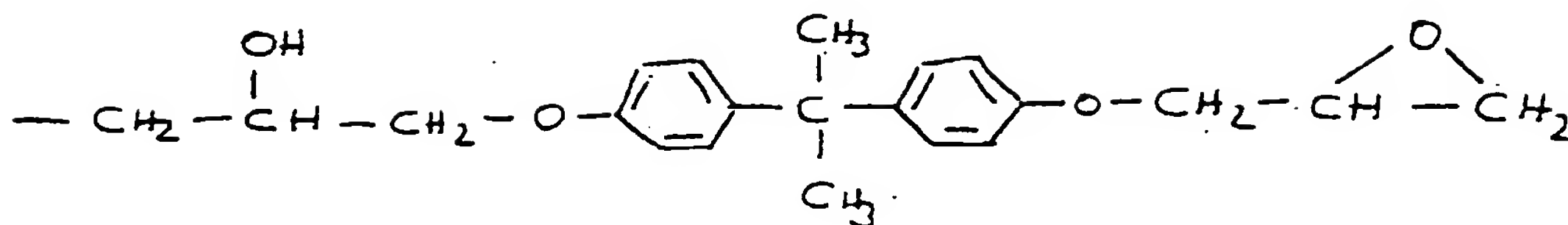
in der  $R^9$  die angegebene Bedeutung hat und

die Reste  $R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste  $R^{10}$  unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

Wenn in dieser Formel alle Reste  $R^{10}$  Wasserstoff sind, dann handelt es sich bei den neuen Verbindungen um epoxyfunktionelle Derivate des 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxids (DOP). Zwar sind esterfunktionelle Derivate von DOP im Stand der Technik als Flammenschutzmittel für Polyesterfasern bekannt. Die Herstellung von epoxyfunktionellen Derivaten von DOP ist jedoch bislang nicht in Betracht gezogen worden.

Entscheidend ist also, daß bei den neuen Derivaten der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure bzw. ihres intramolekularen Esters der Rest  $R^9$  mindestens eine Epoxyfunktion aufweist. Grundsätzlich kommen beliebige Kohlenwasserstoffreste in Betracht, die mindestens eine Epoxyfunktion aufweisen. Die Reste  $R^9$  können auf aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen basieren, wobei auch Kombinationen wie Alkylaryl- oder Arylalkylreste in Betracht zu ziehen sind. Vorzugsweise ist der Rest  $R^9$  von Epichlorhydrin oder dem Addukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin abgeleitet. In diesen Fällen entspricht  $R^9$  folgenden Formeln:

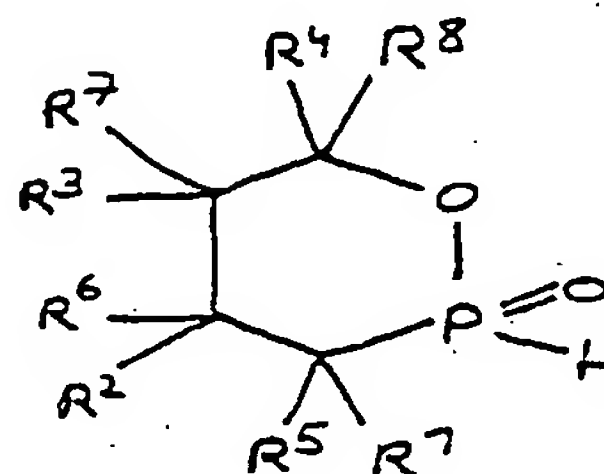
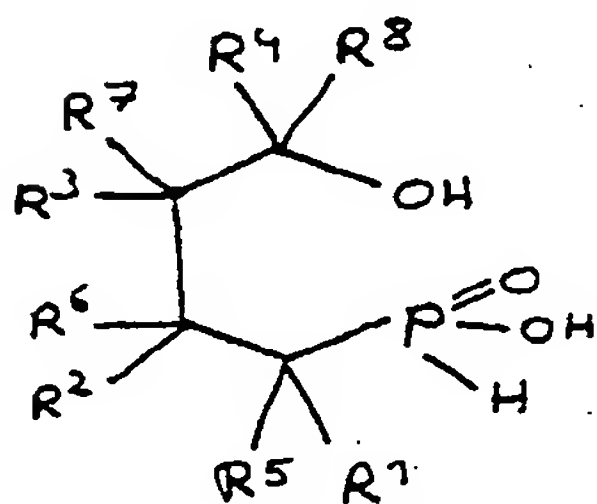
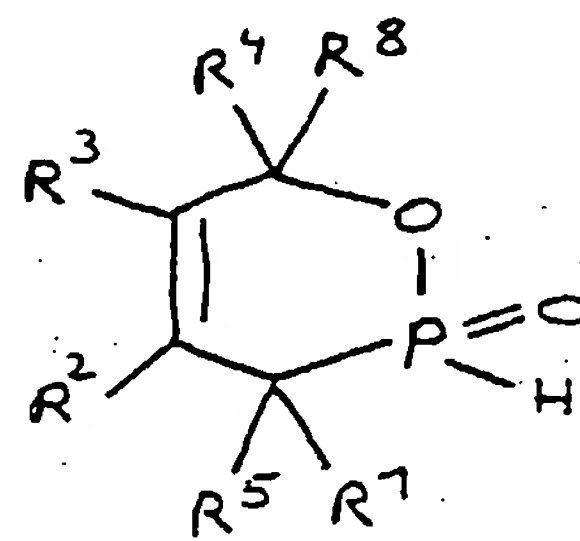
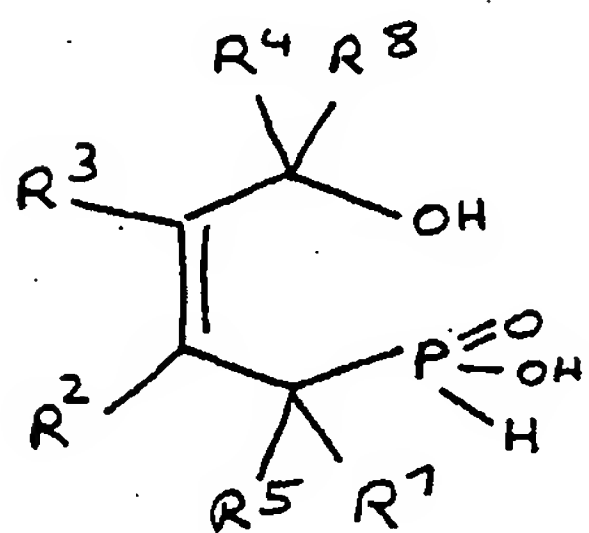
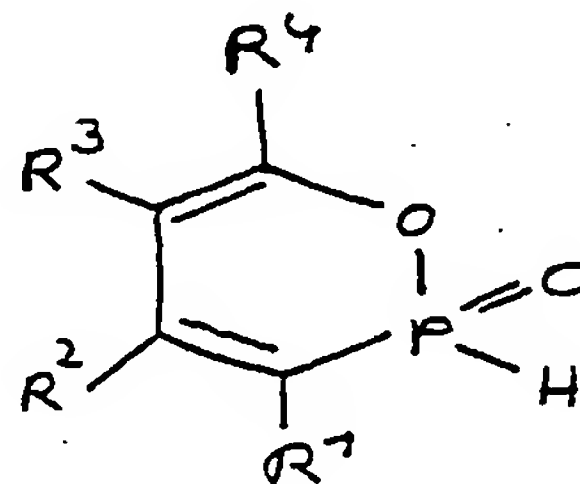
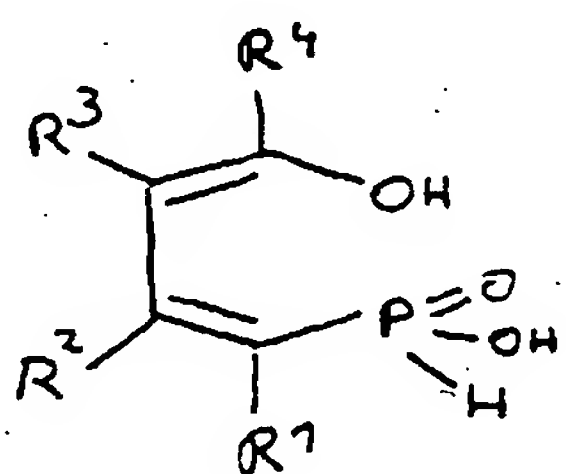




Der Rest R<sup>9</sup> kann auch von dem Addukt aus Bisphenol F und Epichlorhydrin abgeleitet sein. Es kommt auch ein Addukt in Betracht, daß von einer Mischung aus Bisphenol-A und Bisphenol-F sowie Epichlorhydrin abgeleitet ist.

Neben den vorstehend genannten neuen Verbindungen betrifft die Erfindung auch neue Zusammensetzungen mit flammhemmenden Eigenschaften sowie ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen. Das Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

a) mindestens ein Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters entsprechend folgenden Formeln:





in denen R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, mit

b) mindestens einer Komponente umgesetzt, die im Molekül mindestens eine Epoxidgruppe aufweist und in der Lage ist, mit der Phosphingruppe des Derivats a) unter Ausbildung einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindung zu reagieren, wobei die als Reaktionsprodukt erhaltene Zusammensetzung reaktive Epoxidgruppen aufweist.

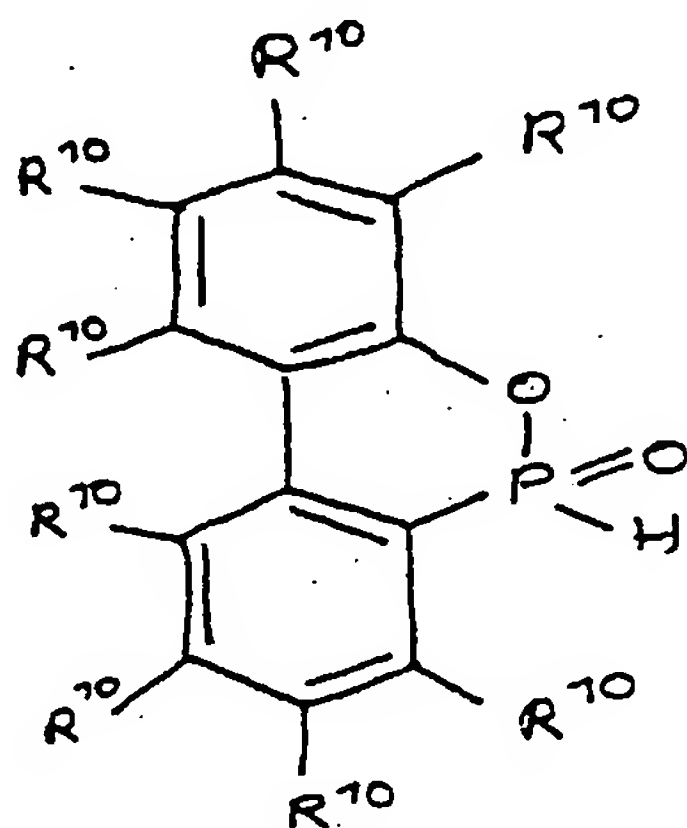
Als Komponente a) wird vorzugsweise ein Derivat mit einem Phosphorgehalt von 4 bis 29 Gew.-%, insbesondere 5 bis 12 Gew.-%, am meisten bevorzugt 6 bis 10 Gew.-% verwendet.

Weiterhin ist es erwünscht, daß die als Reaktionsprodukt erhaltene Zusammensetzung einen Phosphorgehalt von 2 bis 16 Gew.-% aufweist.

Vorzugsweise wird als Komponente a) ein Derivat verwendet, bei dem die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome enthalten.

Man geht also von einer monofunktionellen Phosphinsäure bzw. ihrem intramolekularen Ester aus, welche die Komponente a) darstellt. Diese Komponente a) wird mit einer weiteren Komponente b) umgesetzt, die in der Lage ist, mit der Phosphingruppe der Komponente a) unter Ausbildung einer Phosphor-Kohlenstoffbindung zu reagieren. Das Reaktionsprodukt ist dann eine difunktionelle Phosphinsäure bzw. deren intramolekularer Ester. Die Komponente b) weist im Molekül mindestens eine Epoxidgruppe auf. Das Reaktionsprodukt ist also ein epoxyfunktionelles Derivat der Phosphinsäure oder ihres intramolekularen Esters. Wie oben bereits angesprochen, ist es keineswegs immer erforderlich, eine vollständige, hundertprozentige Umsetzung zu der epoxyfunktionellen Verbindung durchzuführen. Die Erfindung erstreckt sich auch auf Zusammensetzungen, welche durch eine teilweise Umsetzung erhalten werden. Solche Zusammensetzungen können beispielsweise als Produkt die jeweilige ringgeöffnete oder ringgeschlossene Phosphorverbindung in Mischung mit der epoxyfunktionalisierten Phosphorverbindung sowie dem nicht umgesetzten Reagenz, z.B. ein Bisphenol-A-Harz, enthalten. In dem Produkt können auch die ringgeöffnete und die ringgeschlossene Phosphorverbindung sowohl in monosubstituierter als auch in disubstituierter Form vorliegen.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, daß man bei dem Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung ein Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure bzw. ihres intramolekularen Esters verwendet, dessen Esterform folgender Formel entspricht:



in der die Reste R<sup>10</sup> die oben angegebene Bedeutung haben.

Als Komponente b) werden bei dem Verfahren vorzugsweise folgende Materialien verwendet:

Epichlorhydrin,

das Addukt aus Bisphenol-A und/oder Bisphenol F und Epichlorhydrin,

in Novolak basierte Epoxidharze und/oder novolak-/kresolbasierte Epoxidharze,

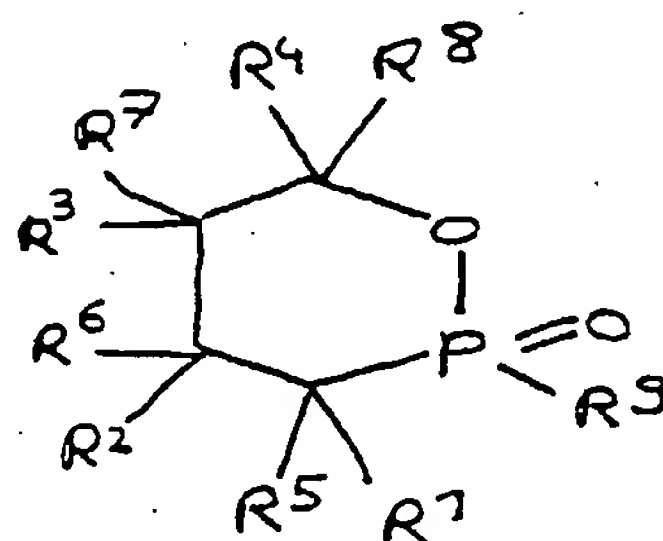
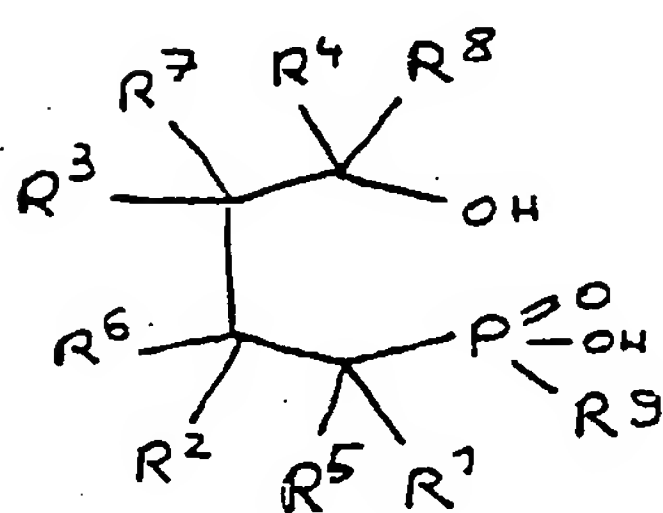
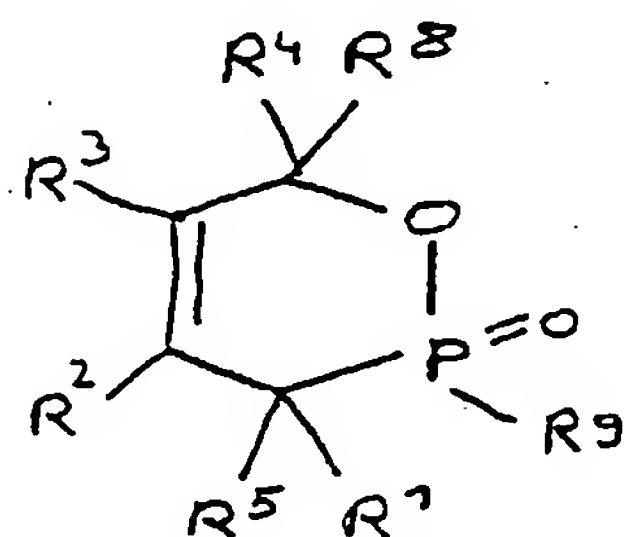
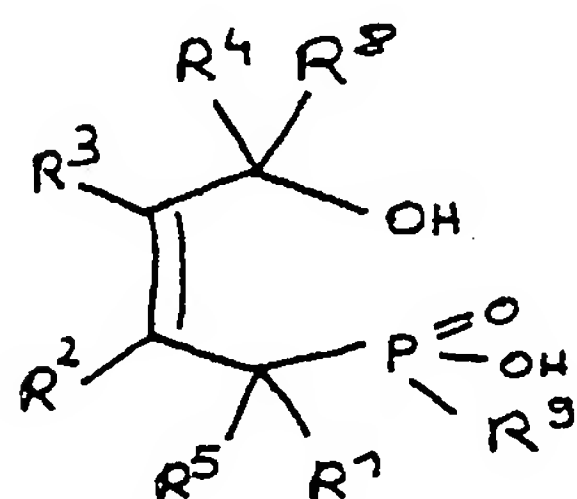
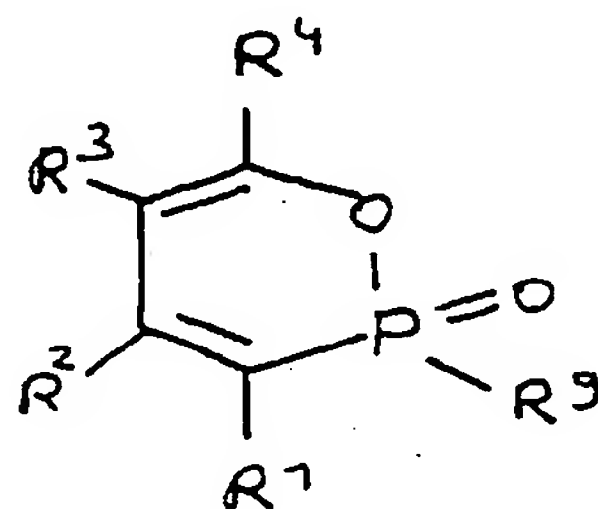
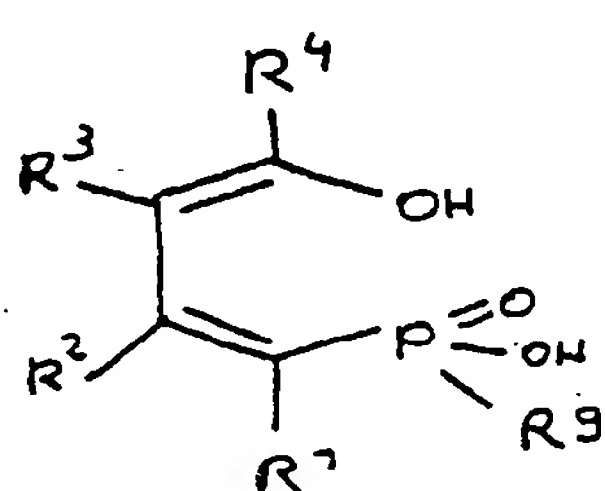
Reaktivverdünner, welche mindestens eine Verbindung ausgewählt aus di- bis pentaepoxyfunktionellen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Verbindungen enthalten, oder

N-Glycidylverbindungen aus aromatischen oder cycloaliphatischen Aminen bzw. Polyaminen sowie

Gemische der vorstehend beschriebenen Verbindungen.

Die Erfindung bezieht sich auf das vorstehend beschriebene Herstellungsverfahren sowie auf die Zusammensetzungen, die gemäß diesem Verfahren erhältlich sind. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Zusammensetzungen als Flammenschutzmittel für Epoxidharze in unvernetzter, teilweise vernetzter oder vernetzter Form, für unter Verwendung von Epoxidharzen hergestellte Erzeugnisse, und für Zusammensetzungen, die niedermolekulare Epoxidverbindungen enthalten und aus diesen bestehen, wie insbesondere Reaktivverdünner.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung von Derivaten der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters entsprechend folgenden Formeln:



in denen R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben und

R<sup>9</sup> Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus Epoxygruppen,  $\alpha$ ,  $\beta$ -Diolgruppen und Carbonsäure-, -ester- und -anhydridgruppen aufweist, und die darüber hinaus ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthalten kann,

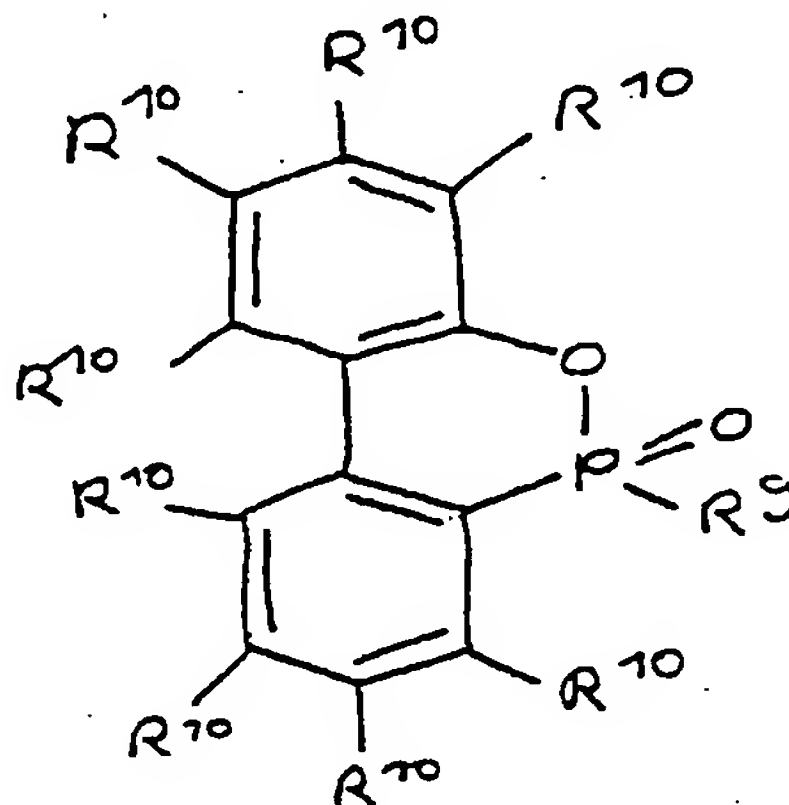
als Flammenschutzmittel für Epoxidharze in unvernetzter, teilweise vernetzter oder vernetzter Form, unter Verwen-

derung von Epoxidharzen hergestellte Erzeugnisse, und Zusammensetzungen, die niedermolekulare Epoxidverbindungen enthalten oder aus diesen bestehen, insbesondere Reaktivverdünner.

Das erfindungsgemäß verwendete Derivat hat vorzugsweise einen Phosphorgehalt von 2 bis 16 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 3 bis 8 Gew.-%.

Vorzugsweise wird ein Derivat verwendet, bei dem die Reste  $R^1$  bis  $R^8$  zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome enthalten.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Derivats der 4-Hydroxy-butan-1-Phosphinsäure bzw. ihres intramolekularen Esters, bei dem die Esterform der folgenden Formel entspricht:



in der  $R^9$  und  $R^{10}$  die oben angegebene Bedeutung haben.

Gemäß der Erfindung können also als Flammenschutzmittel für Epoxidharzsysteme neben den oben beschriebenen neuen Verbindungen und Zusammensetzungen auch bestimmte ausgewählte Verbindungen verwendet werden, die als solche im Stand der Technik bereits bekannt sind. Zu den Beispielen für solche bereits bekannte Verbindungen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, gehören: DOP; das Umsetzungsprodukt von DOP mit Maleinsäure; das Umsetzungsprodukt von DOP mit Itaconsäure.

Die erfindungsgemäße Verwendung umfaßt insbesondere die folgenden Alternativen:

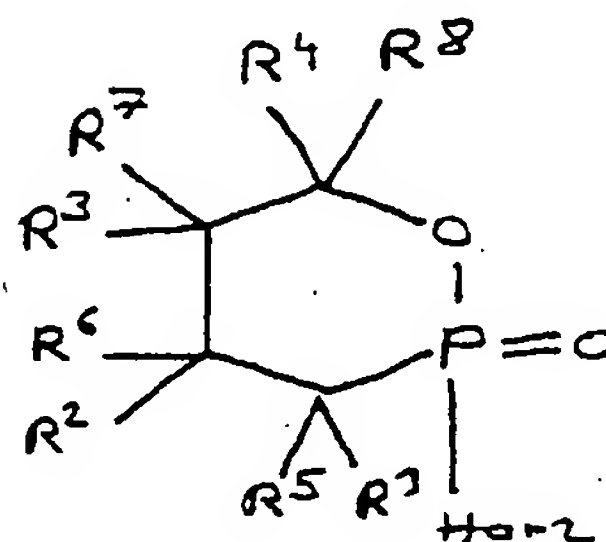
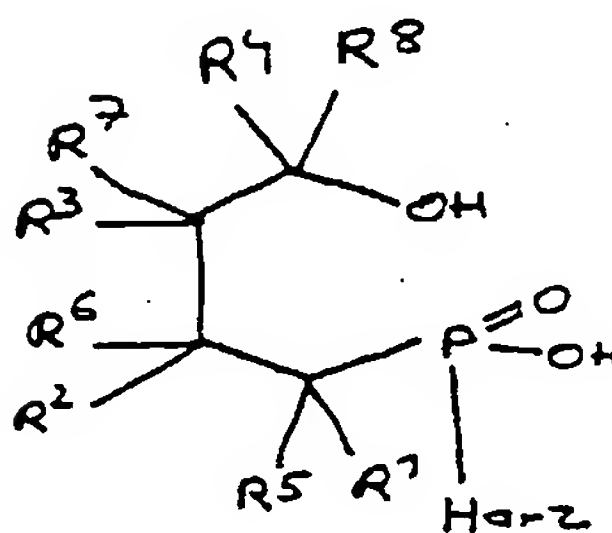
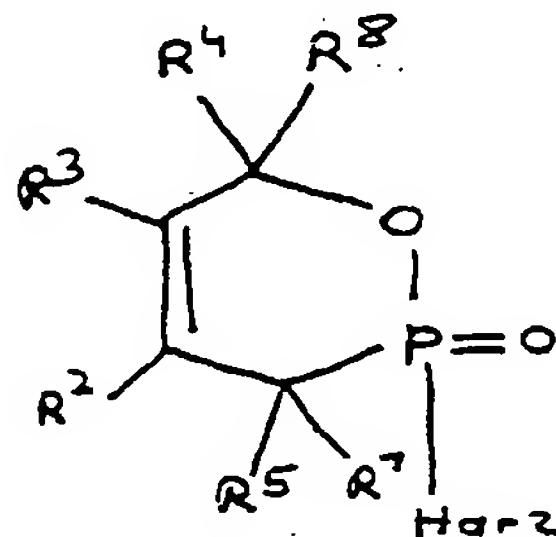
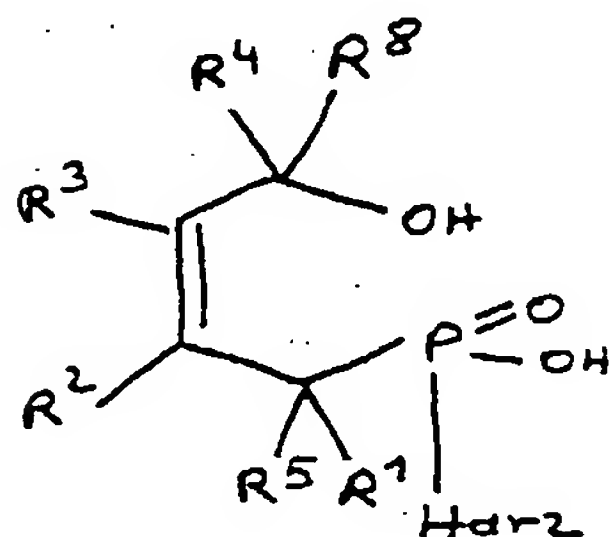
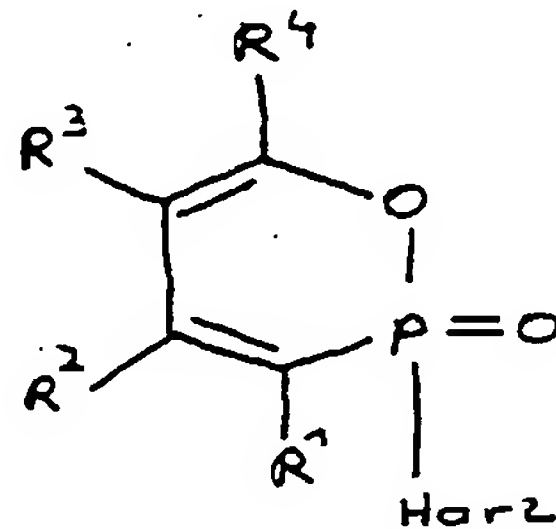
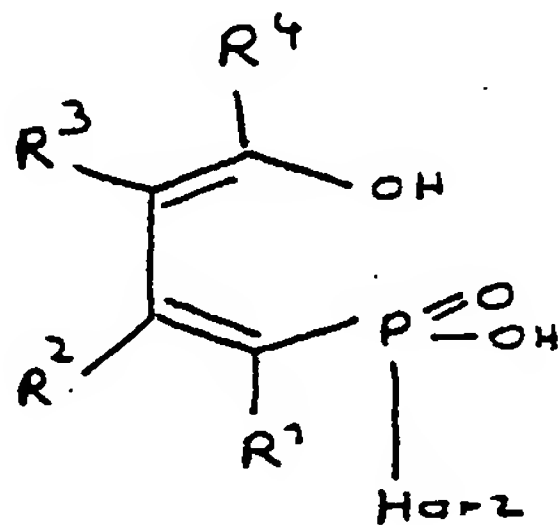
- Verwendung der monofunktionellen Phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters als Flammenschutzmittel. In diesem Fall wird beispielsweise die monofunktionelle Verbindung mit einem oligomeren Epoxidharz vermischt. Die Phosphinsäuregruppe kann mit einer der Epoxidgruppen des Epoxidharzes reagieren. Die Umsetzung kann teilweise oder vollständig erfolgen, wodurch mindestens ein Teil des Flammenschutzmittels chemisch an das Epoxidharz gebunden wird.
- Die monofunktionelle Phosphinsäure und/oder ihr intramolekularer Ester werden zunächst in ein Zwischenprodukt überführt, welches eine difunktionelle Phosphinsäure und/oder deren intramolekularer Ester ist. Dieses Zwischenprodukt weist eine zusätzliche funktionelle Gruppe auf, welche in der Lage ist, mit einem der anderen Bestandteile des Epoxidharzsystems, insbesondere einem oligomeren Epoxidharz, zu reagieren. Diese zusätzliche funktionelle Gruppe kann selbst eine Epoxidfunktion sein. Es kann aber auch eine  $\alpha,\beta$ -Diolgruppe, eine Carbonsäuregruppe, eine Carbonsäureanhydridgruppe, eine Estergruppe oder eine andere funktionelle Gruppe sein, die die chemische Einbindung des Flammenschutzmittels in die ausgehärtete Epoxidharzstruktur erlaubt. Der Einsatz derartiger Zwischenprodukte kann vorteilhaft sein, weshalb diese Ausführungsform erfindungsgemäß bevorzugt ist.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung geht man insbesondere so vor, daß man das Flammenschutzmittel mit dem unvernetzten oder teilweise vernetzten Epoxidharz vermischt, mindestens einen Härter zusetzt und die so erhaltene Zusammensetzung unter Aushärten in das gewünschte Erzeugnis überführt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung flammfeste Epoxidharze. Sie erstreckt sich sowohl auf unvernetzte oder teilweise vernetzte flammfeste Epoxidharze als auch auf die unter Vernetzung und Aushärtung erhaltenen flammfesten Epoxidharz-Erzeugnisse. Die flammfesten Epoxidharze können unter Verwendung des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße flammfeste Epoxidharz enthält vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-% Phosphor in der Harzmasse. Dabei ist unter "Harzmasse" nur das Gesamtgewicht von eingesetztem Epoxidharz und Flammschutzmittel zu verstehen. Weitere gegebenenfalls eingesetzte Komponenten wie Härter, Füllstoff oder Glasfasermatte bleiben bei der Bestimmung des Phosphorgehaltes außer Betracht. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen flammfesten Epoxidharze ist darin zu sehen, daß sie unter Verwendung eines reaktiven Flammschutzmittels hergestellt worden sind. Mindestens ein Teil des reaktiven Flammschutzmittels reagiert mit dem Epoxidharz und/oder dem gegebenenfalls eingesetzten Härter. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, daß mindestens 50 Gew.-% des Phosphorgehaltes chemisch in das Epoxidharz eingebunden sind.

Andererseits kann man das erfindungsgemäße flammfeste Epoxidharz auch unmittelbar über ein Strukturmerkmal definieren. Das Epoxidharz ist dadurch gekennzeichnet, daß es als Teil seiner unvernetzten, teilweise vernetzten oder vernetzten Struktur Einheiten aufweist, die von der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihrem intramolekularen Ester abgeleitet und über deren Phosphoratom gebunden sind, wobei die Einheiten folgenden Formeln

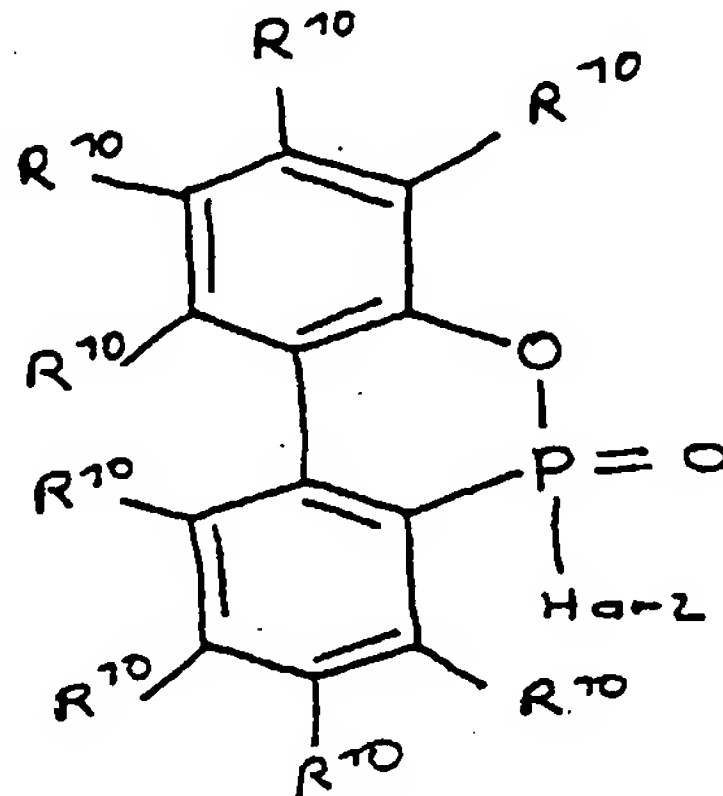


entsprechen, in denen R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

Es ist erwünscht, daß in den Einheiten höchstens drei der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  Wasserstoff sind. Insbesondere enthalten die Reste  $R^1$  bis  $R^8$  zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome.

Auch hier ist es bevorzugt, daß das Epoxidharz 2 bis 7 Gew.-% Phosphor in der Harzmasse enthält, wobei unter Harzmasse das Gesamtgewicht von eingesetztem Harz und Flammschutzmittel ohne Berücksichtigung weiterer Komponenten wie Härter, Füllstoff oder Glasfasermatte zu verstehen ist.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das flammfeste Epoxidharz dadurch gekennzeichnet, daß es Einheiten aufweist, die von der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihrem intramolekularem Ester abgeleitet sind, wobei die Esterform der Einheiten folgender Formel entspricht



in der die Reste  $R^{10}$  die oben angegebene Bedeutung haben.

Alle Ausführungsformen der Erfindung betreffen Derivate der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters, wobei in allen Formeln jeweils identisch die Reste  $R^1$  bis  $R^8$  vorhanden sind, die unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten. Bei den Kohlenwasserstoffen kann es sich um lineare oder verzweigte Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Arylgruppen, Alkylarylgruppen oder Arylalkylgruppen handeln, wobei auch Kombinationen der vorstehend genannten Möglichkeiten in Betracht zu ziehen sind. Die Kohlenwasserstoffgruppen können untereinander zu gesättigten und ungesättigten Cyclen verknüpft sein, wobei Fünfringe und Sechsringe bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist die Verknüpfung zu Benzolkernen unter Einbezug des Grundgerüsts. Die Reste  $R^5$  bis  $R^8$  sind, falls sie vorhanden sind, normalerweise Wasserstoff.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der flammfesten Epoxidharze zur Herstellung von Überzügen und Formkörpern. Weiterhin betrifft die Erfindung Erzeugnisse, die unter der Verwendung der flammfesten Epoxidharze hergestellt worden sind. Als Beispiele für derartige Erzeugnisse seien genannt:

- Prepregs und Verbundstoffe auf der Basis von anorganischen oder organischen Verstärkungsmaterialien in Form von Fasern, Vliesen oder Geweben, oder von Flächenstoffen;
- Leiterplatten, hergestellt aus Glasfasergewebe und Epoxidharzmischungen;
- Formkörper aller Art; und
- Erzeugnisse mit Überzügen aus Epoxidharz.

Für die flammfeste Ausrüstung von Epoxidharzen, die im Elektronikbereich eingesetzt werden, eignet sich besonders gut die ringgeschlossene Form, d.h. die Derivate des intramolekularen Esters der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure.

Am meisten bevorzugt werden für diesen Einsatzbereich Flammschutzmittel, die sich von der ringgeschlossenen Form des DOP ableiten.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Die Prüfmethode und Normen, nach denen die Schwerentflammbarkeit geprüft wurde, sind beschrieben in: "International Plastics Flammability Handbook", 2. Auflage, von Jürgen Troitzsch, erschienen im Carl Hanser Verlag, München, Wien, New York, 1990.



**Beispiel 1)**

Herstellung einer Mischung einer ringgeöffneten Phosphorverbindung mit einem Epoxidharz:

Als Phosphorverbindung wurde 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospanthren-10-oxid in der ringgeöffneten Form eingesetzt (Schmelzpunkt ca. 95°C), hier als DOP 95 bezeichnet.

Es wurden 600 g eines Bisphenol-A-Standardharzes in einem Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Thermofühler vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Dann wurden 400 g DOP 95 in mehreren Portionen zugegeben und eingearbeitet. Es wurde eine weitere Stunde bei 60°C gerührt. Das Produkt war ein weißes, viskoses Gemisch mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 308 (EEW des Standardharzes 185).

Nach Aushärtung mit der stöchiometrischen Menge Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPSA) für zwei Stunden bei 140°C erfüllt eine solche Gußmasse V0 nach UL94 (Prüfnorm der Underwriter Laboratories, beschrieben s.o.).

Im zweiten Falle wurde statt 600 g Standardharz 500 g Standardharz und 100 g des Diglycidylethers des Hexandiols (ein sog. Reaktivverdünner) verwendet. Die Viskosität des erhaltenen Gemisches liegt dabei deutlich tiefer als im ersten Fall und erleichtert damit die Verarbeitbarkeit. Das EEW wurde zu 280 bestimmt. Nach Aushärtung mit MHHPSA erfüllt auch diese Mischung V0 nach UL 94.

**Beispiel 2)**

Umsetzung einer ringgeöffneten Phosphorverbindung mit einem Epoxidharz:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Temperaturfühler wurden 600 g eines Bisphenol-A-Standardharzes vorgelegt und auf 120°C erwärmt. Dann erfolgte die portionsweise Zugabe von 400 g DOP 95. Dieses schmolz beim Kontakt mit dem Harz. Unter Erwärmung auf 160°C fand die Reaktion statt. Durch Rühren für weitere zwei Stunden bei 160°C wurde die Reaktion vervollständigt. Das Produkt war ein klares Festharz mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 830.

Nach Aushärtung mit der stöchiometrischen Menge MHHPSA (2 Stunden bei 140°C) erfüllte das Harz im Test V0 nach UL 94.

**Beispiel 3)**

Herstellung einer Mischung einer ringgeschlossenen Phosphorverbindung mit einem Bisphenol-A-Standardharz:

In einem Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Temperaturfühler wurden 600 g eines Bisphenol-A-Standardharzes (EEW 185) bei 80°C vorgelegt. In einem darüber angebrachten Reaktionskolben (mit Sumpfabfluß) wurden 400 g DOP 95 zunächst aufgeschmolzen. Dann wurde auf 160°C erhitzt und Vakuum angelegt. Dabei entsteht unter Wasserabspaltung die ringgeschlossene Form der Phosphorverbindung, sie sei hier DOP 118 genannt. Das entstehende Wasser wurde abdestilliert, anschließend auf 120°C abgekühlt. Dann wurde das noch flüssige DOP 118 langsam unter Rühren zum Harz zugetropft. Eine Stunde Nachrühren zur Homogenisierung. Nach dem Abkühlen lag eine weiße, sehr viskose Mischung vor. Das Epoxyäquivalentgewicht wurde zu 205 bestimmt.

Nach Aushärtung mit der stöchiometrischen Menge MHHPSA (2 Stunden bei 140°C) erfüllte der Gießkörper V0 nach UL 94.

**Beispiel 4)**

Umsetzung einer ringgeschlossenen Phosphorverbindung mit einem Bisphenol-A-Standardharz:

Es wurde wie in Beispiel 3) verfahren, jedoch mit folgenden Unterschieden: Die Temperatur des Bisphenol-A-Standardharzes betrug 160°C, außerdem wurden 0,04% eines Katalysators zur Steuerung der Reaktion zugesetzt. Nachdem die gesamte Menge an DOP 118 portionsweise zugegeben wurde, wurde noch für weitere zwei Stunden bei 160°C gerührt, um eine komplette Umsetzung zu erhalten. Nach dem Abkühlen lag ein festes, transparentes Harz vor. Das Epoxyäquivalentgewicht wurde zu 720 bestimmt, der Erweichungspunkt lag bei 79°C.

Das Harz wurde mit den entsprechenden stöchiometrischen Mengen von a) MHHPSA, b) Triethylentetramin und c) Dicyandiamid jeweils 2 Stunden bei 140°C (im Falle c) bei 170°C) ausgehärtet. Alle Gießkörper erfüllten unabhängig vom Härtertyp und der Härtermenge V0 nach UL 94.

**Beispiel 5**

Umsetzung einer ringgeschlossenen Phosphorverbindung mit einem Novolak-Epoxidharz, gelöst in MEK:

In einem Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Temperaturfühler wurden 600 g eines Novolak-Epoxidharzes (EEW:180), 80%ig in Methylethylketon gelöst, vorgelegt. Nach Aufheizen auf 105°C wurden 0,04% eines Ka-



talysators zugegeben. Das flüssige DOP 118 wurde wie im Beispiel 3) beschrieben unter Rühren langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurden weitere 4 Stunden unter leichtem Rückfluß gerührt (bei 105°C).

Das entstandene, hochviskose, leicht trübe Produkt wies einen Festgehalt von 86%, ein EEW von 720 und eine dynamische Viskosität (25°C) von 800 Pa\*s auf.

Mit der stöchiometrischen Menge an MHHPSA wurden Probekörper hergestellt, wobei zum Abzug des Lösungsmittels stufenweise ausgehärtet wurde: 2 Stunden bei 60°C, 2 Stunden bei 90°C, 2 Stunden bei 140°C. Die Probekörper erfüllten V0 nach UL94.

#### Beispiel 6

Umsetzung einer ringgeschlossenen Phosphorverbindung mit einer Mischung eines Bisphenol-A-Standardharzes und eines Reaktivverdünners:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 4), jedoch wurde eine 1:1 Mischung von DGEBA und dem Triglycidylether des Trimethylolpropan anstelle des Standardharzes eingesetzt. Das Produkt ist ein klares Festharz mit einem Erweichungspunkt von 51°C und einem EEW von 440.

#### Beispiel 7)

Umsetzung einer ringgeschlossenen Phosphorverbindung mit Epichlorhydrin:

400 g DOP 118, 860 g Epichlorhydrin und eine katalytische Menge Tetrabutylammoniumchlorid (als 50%ige Lösung in Wasser), wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleichrohr und Rückflußkühler mit Wasserabscheider und einem Thermometer, vorgelegt. Nachdem die gesamte Apparatur auf ein Vakuum von ca. 150 mbar eingestellt war, wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren auf ca. 60°C aufgeheizt, bis das Epichlorhydrin zu sieden begann. Nachdem der Wasserabscheider mit Epichlorhydrin gefüllt war, wurde begonnen, eine 50%ige wäßrige NaOH-Lösung (2 mol) über den Tropftrichter so einzutragen, daß das eingebrachte Wasser sofort azeotrop abdestilliert. Anschließend wurde weiterhin unter Rückfluß gekocht, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Nach Abühlung auf Raumtemperatur wurde zunächst das ausgefallene NaCl abfiltriert. Dann erfolgte die Abdestillation des überschüssigen Epichlorhydrins (gegen Ende unter Vakuum von 15 mbar, bei Sumpftemperatur von 90°C).

Das EEW des Produktes wurde zu 320 bestimmt. Eine Mischung von 100 g des Produktes mit 150 g eines Bisphenol-A-Standardharzes wurde mit der stöchiometrischen Menge von a) MHHPSA und b) Dicyandiamid ausgehärtet (2 Stunden bei 140°C bzw. 2 Stunden bei 170°C). Die Probekörper beider Aushärtungen erfüllten V0 nach UL 94.

#### Beispiel 8.

Umsetzung einer säurefunktionalisierten, ringgeschlossenen Phosphorverbindung mit einem Bisphenol-A-Standardharz:

DOP 118 wurde zunächst mit Itaconsäure umgesetzt und durch Auskristallisieren gereinigt. Das Umsetzungsprodukt, es sei DOP-ITS genannt, ist ein weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 188°C.

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Thermofühler wurden 400 g eines Bisphenol-A-Standardharzes sowie 0,06% eines Katalysators bei 160°C vorgelegt. 100 g DOP-ITS wurden in kleinen Portionen zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 2 Stunden bei 160°C gerührt. Als Produkt erhielt man ein leicht gelbliches, hochviskoses Harz. Das Epoxyäquivalentgewicht wurde zu 270 bestimmt.

Mit der stöchiometrischen Menge an MHHPSA wurden Probekörper hergestellt (Aushärtung 2 Stunden bei 140°C). Diese erfüllten im Brandtest V1 nach UL94.

Das in den vorstehenden Beispielen erwähnte DOP oder dessen am Benzolkern substituierte Derivate können aus 2-Hydroxybiphenyl oder dessen kernsubstituierten Derivaten und Phosphortrichlorid synthetisiert werden (vgl. J. P.-AS 45397/1974).

Weitere Derivate von DOP, die funktionelle Gruppen aufweisen, welche mit den Bestandteilen von Epoxidharzsystemen reagieren können, und die sich für den erfindungsgemäßen Einsatz als Flammenschutzmittel für Epoxidharzsysteme eignen, sind in der DT 26 46 218 A1 beschrieben, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich bezüglich der Struktur und Herstellung derartiger Verbindungen Bezug genommen wird. Von den in der DT 26 46 218 A1 beschriebenen Derivaten des DOP sind insbesondere diejenigen geeignet, welche eine Monocarbonsäuregruppe, eine Dicarbonsäuregruppe, eine Monocarbonsäureestergruppe, eine Dicarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureanhydridgruppe aufweist.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels ist darauf zu achten, daß die eingesetzten Mengen der Ausgangsmaterialien so gewählt werden, daß der Phosphorgehalt in dem erhaltenen Flammenschutzmittel vorzugsweise innerhalb der oben angegebenen Bereiche liegt. Wenn der Phosphorgehalt des Flammenschutzmittels zu niedrig ist, kann das Flammhemmungsvermögen des erhaltenen Flammenschutzmittels nicht ausreichend sein. Ist um-

gekehrt der Phosphorgehalt in dem Flammenschutzmittel zu hoch, dann kann es schwierig sein, ein zufriedenstellendes Endprodukt zu erhalten.

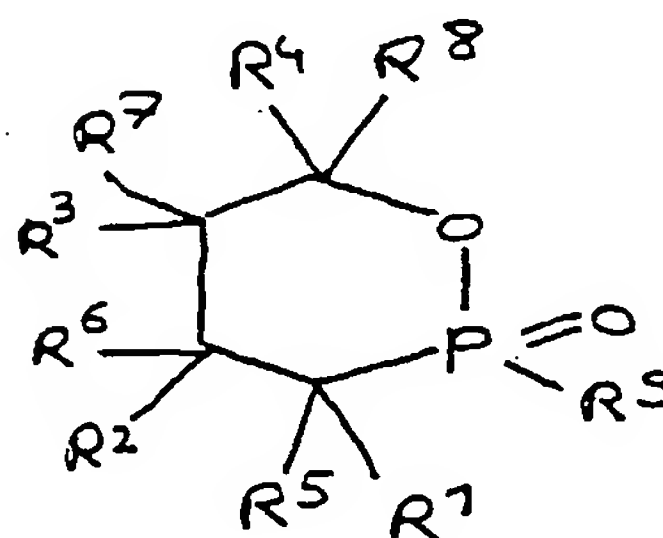
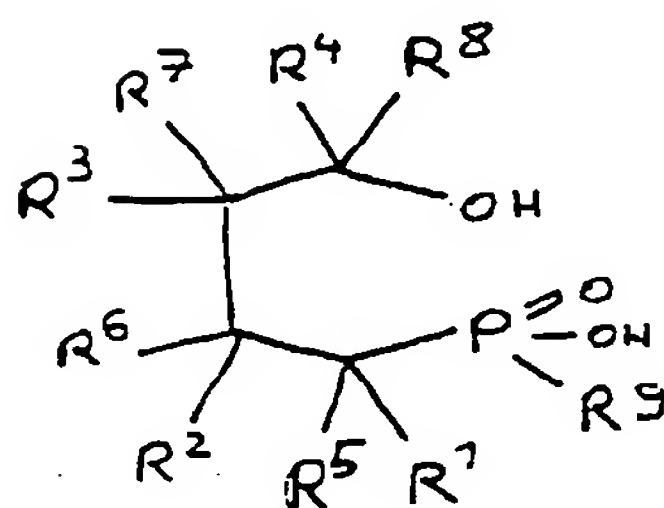
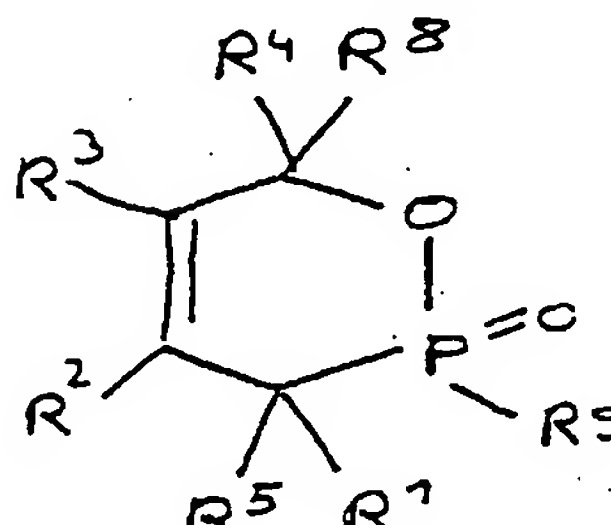
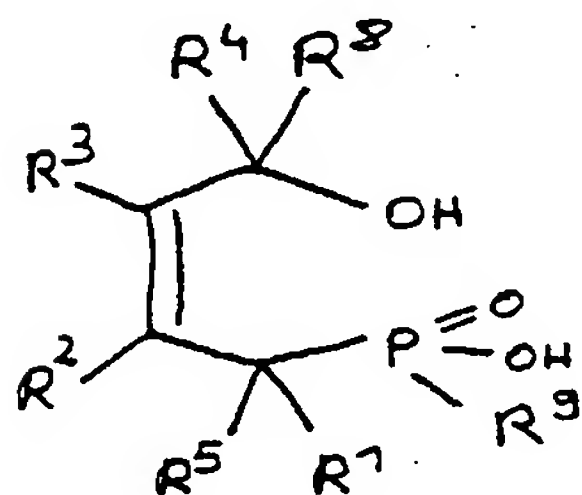
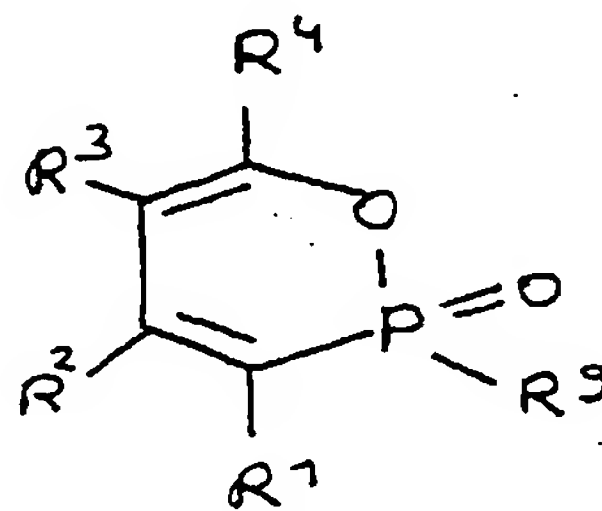
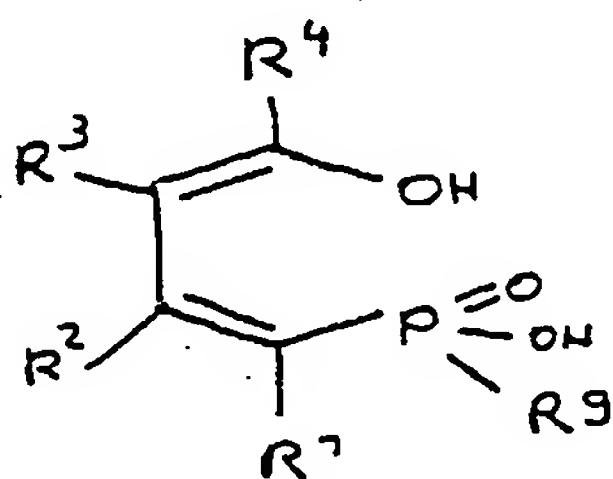
Bei den erfindungsgemäßen flammfesten Epoxidharzen in unvernetzter, teilweise vernetzter oder vernetzter Form kann der Phosphorgehalt niedriger sein als bei den erfindungsgemäßen Flammenschutzmitteln. Dies ergibt sich aus den oben angegebenen Bereichen.

Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen flammfesten Epoxidharze sind so gut, daß kein wahrnehmbarer Unterschied zu den Eigenschaften von entsprechenden Produkten festzustellen ist, die ohne Verwendung der erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel hergestellt worden sind. Anders kann es allerdings sein, wenn eine zu große Menge des Flammenschutzmittels verwendet wird.

Wie aus den angegebenen Formeln ersichtlich, sind in den Ansprüchen und der Beschreibung unter Derivaten der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure auch Derivate der 4-Hydroxy-2-buten-1-phosphinsäure sowie der 4-Hydroxy-1,3-butadien-1-phosphinsäure zu verstehen.

## Patentansprüche

- Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekulären Esters entsprechend folgenden Formeln:



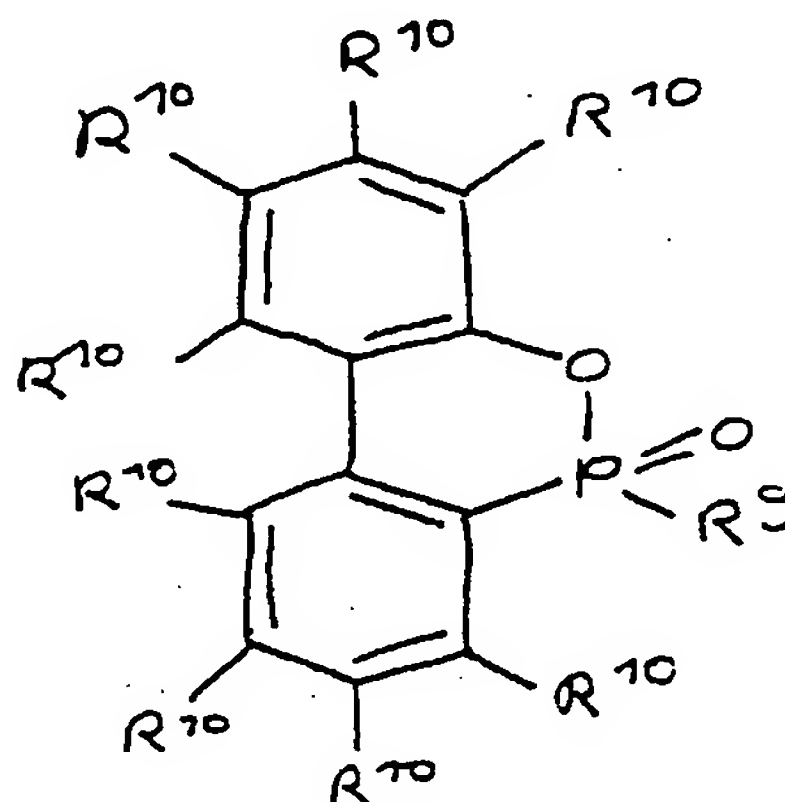
in denen R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegeb-

nenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, mit der Maßgabe, daß höchstens drei der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  Wasserstoff sind, und zwei oder mehr der Reste  $R^1$  bis  $R^8$  unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können, und  $R^9$  eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die mindestens eine Epoxyfunktion aufweist, und die darüber hinaus ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthalten kann.

2. Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Phosphorgehalt von 2 bis 16 Gew.-% aufweist.

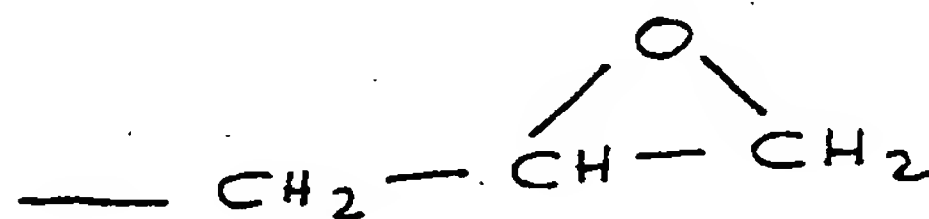
3. Derivat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  bis  $R^8$  zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome enthalten.

4. Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Esterform folgender Formel entspricht:



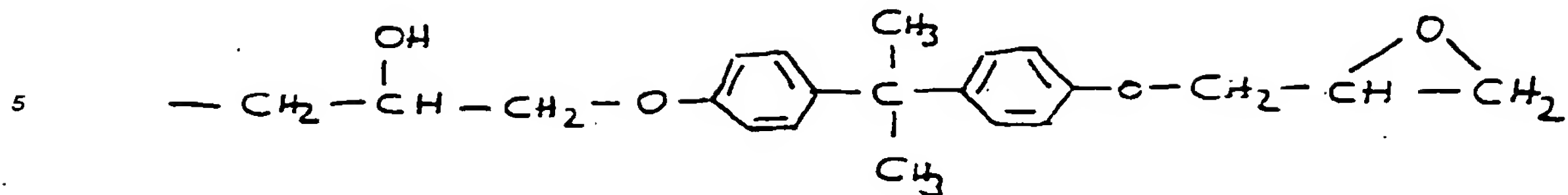
in der  $R^9$  die angegebene Bedeutung hat und die Reste  $R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste  $R^{10}$  unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

5. Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^9$  von Epichlorhydrin abgeleitet ist und der Formel



entspricht.

6. Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^9$  von dem Addukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin abgeleitet ist und der Formel

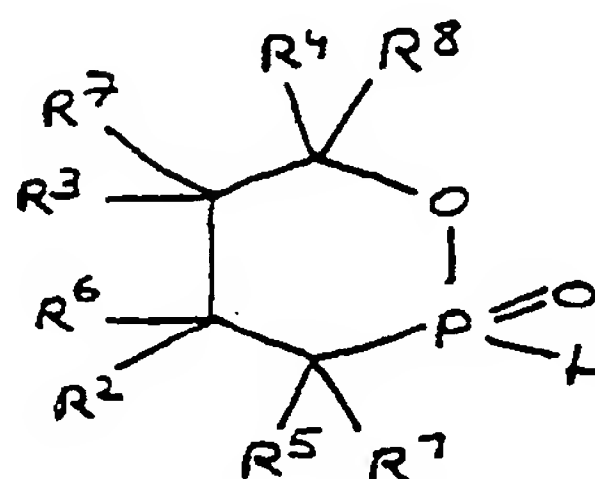
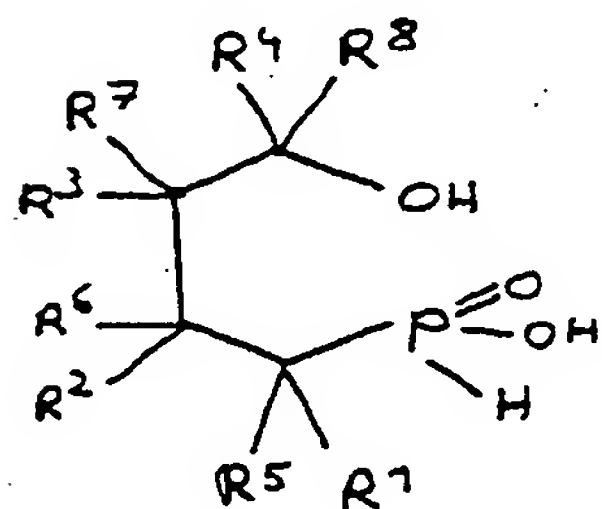
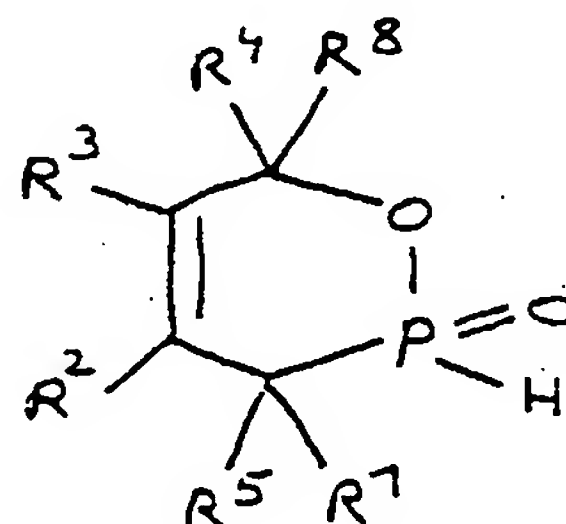
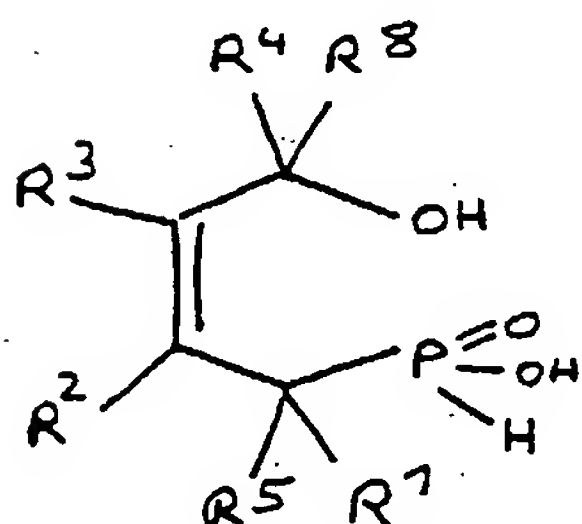
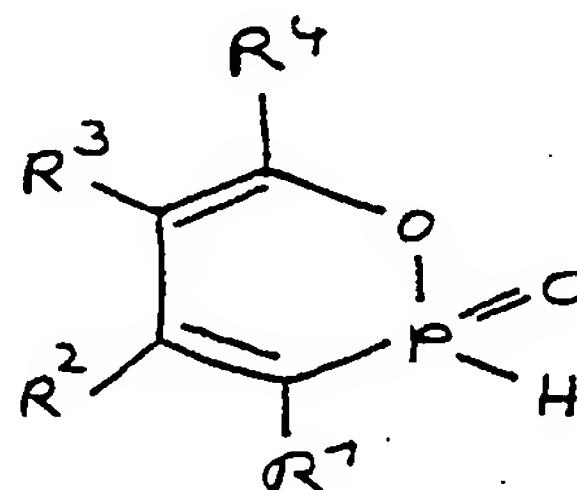
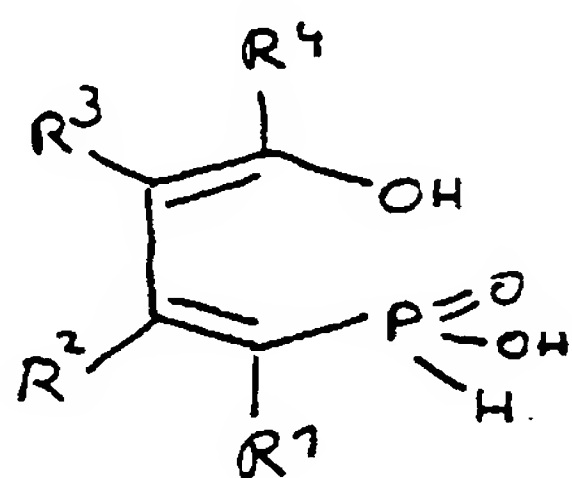


10 entspricht.

7. Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>9</sup> von dem Addukt aus Bisphenol F und Epichlorhydrin abgeleitet ist.

15 8. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung mit flammhemmenden Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) mindestens ein Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters entsprechend folgenden Formeln:



in denen  $R^1$  bis  $R^8$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, mit der Maßgabe, daß höchstens drei der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  Wasserstoff sind, wobei zwei oder mehr der Reste  $R^1$  bis  $R^8$  unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können, mit

b) mindestens einer Komponente umgesetzt, die im Molekül mindestens eine Epoxidgruppe aufweist und in der Lage ist, mit der Phosphingruppe des Derivats a) unter Ausbildung einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindung zu reagieren,

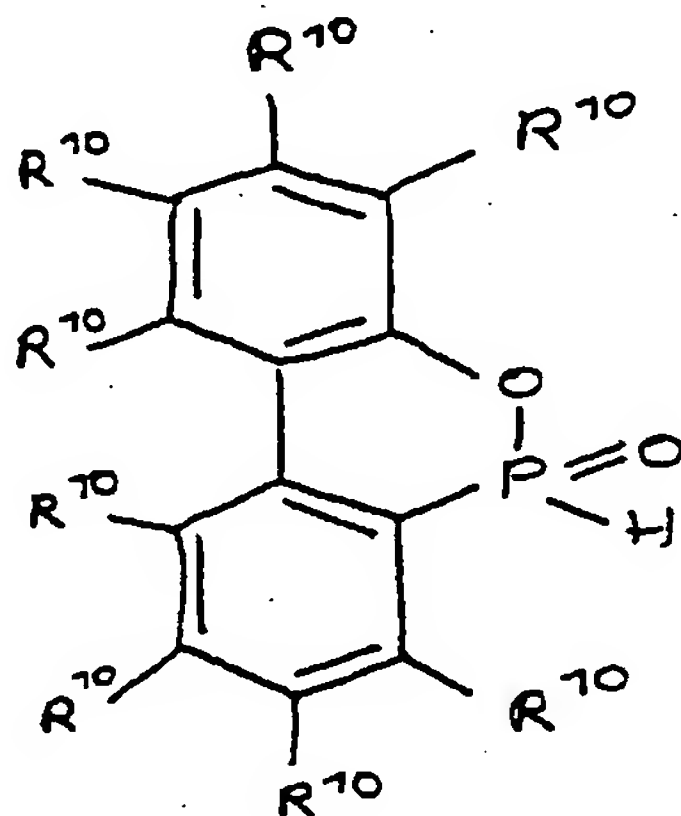
wobei die als Reaktionsprodukt erhaltene Zusammensetzung reaktive Epoxidgruppen aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente a) ein Derivat mit einem Phosphorgehalt von 4 bis 29 Gew.-% verwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Reaktionsprodukt mit einem Phosphorgehalt von 2 bis 16 Gew.-% herstellt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10; dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente a) ein Derivat verwendet, bei dem die Reste  $R^1$  bis  $R^8$  zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome enthalten.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters verwendet, dessen Esterform folgender Formel entspricht:



in der die Reste  $R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste  $R^{10}$  unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) Epichlorhydrin verwendet.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) das Addukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin verwendet.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) das Addukt aus Bisphenol F und Epichlorhydrin oder eine Mischung aus dem Addukt aus Bisphenol F und Epichlorhydrin mit dem Addukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin verwendet.

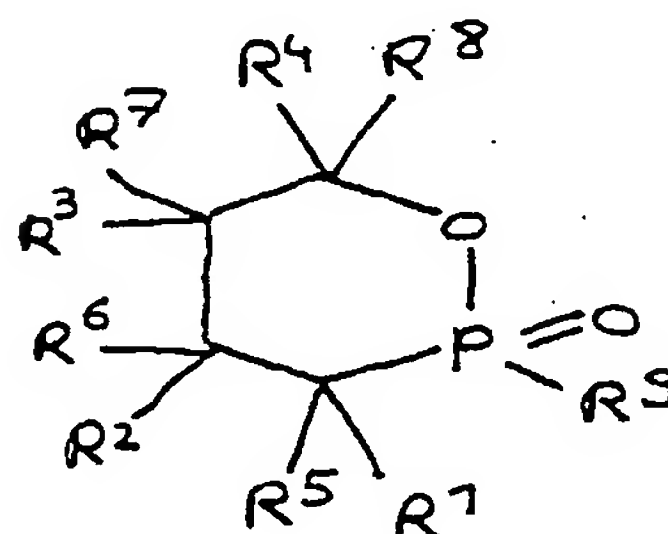
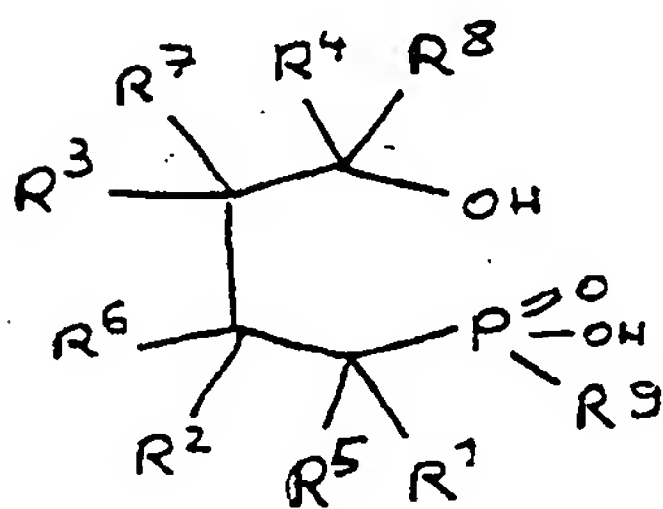
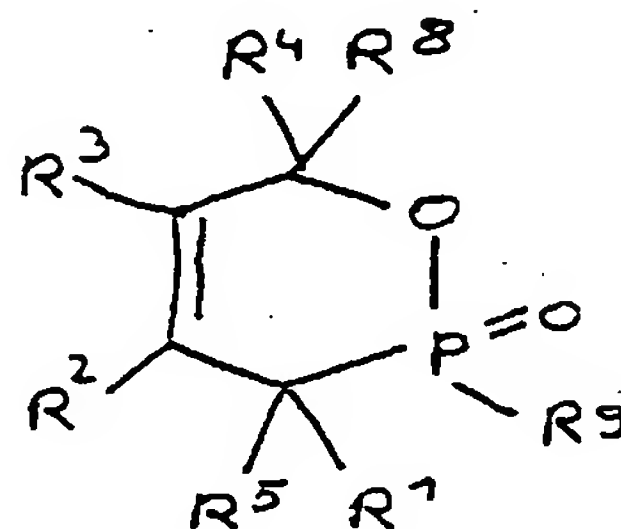
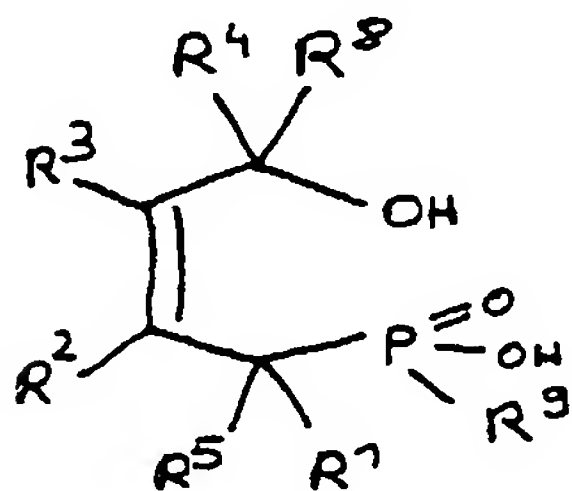
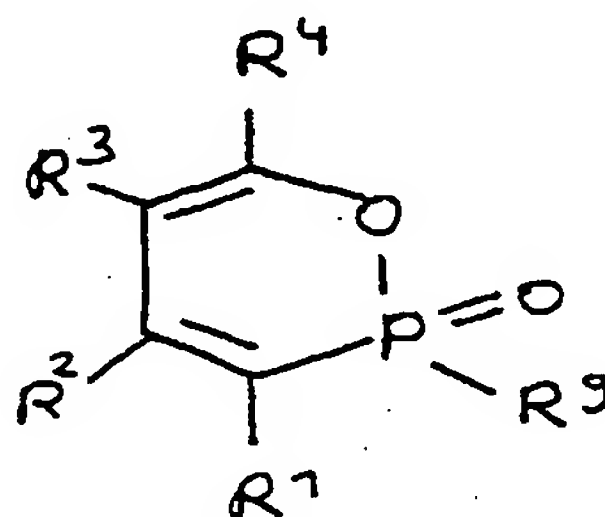
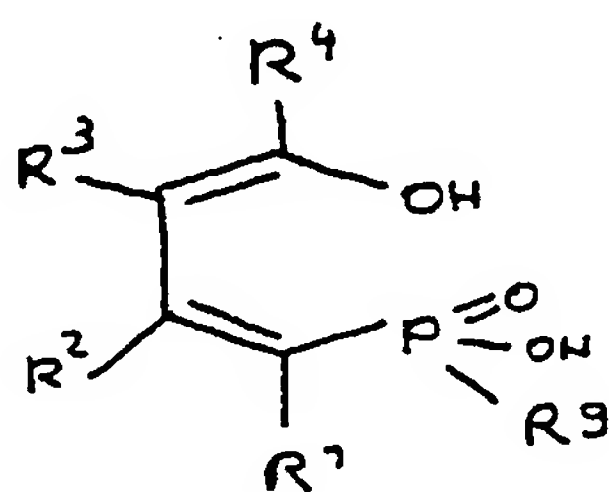
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) novolak-basierte Epoxidharze und/ oder novolak-/kresolbasierte Epoxidharze verwendet.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) Reaktivverdünner verwendet, welche mindestens eine Verbindung ausgewählt aus di- bis pentaepoxidfunktionellen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Verbindungen enthalten.

18. Zusammensetzung mit flammhemmenden Eigenschaften, welche reaktive Epoxidgruppen aufweist, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 17.

19. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 18 als Flammenschutzmittel für (i) Epoxidharze in unvernetzter, teilweise vernetzter oder vernetzter Form, (ii) unter Verwendung von Epoxidharzen hergestellte Erzeugnisse, und (iii) Zusammensetzungen, die niedermolekulare Epoxidverbindungen enthalten oder aus diesen bestehen, insbesondere Reaktivverdünner.

20. Verwendung von Derivaten der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters entsprechend folgenden Formeln:



in denen R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, mit der Maßgabe, daß höchstens drei der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> Wasserstoffatome sind, wobei zwei oder mehr der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können, und

R<sup>9</sup> Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt



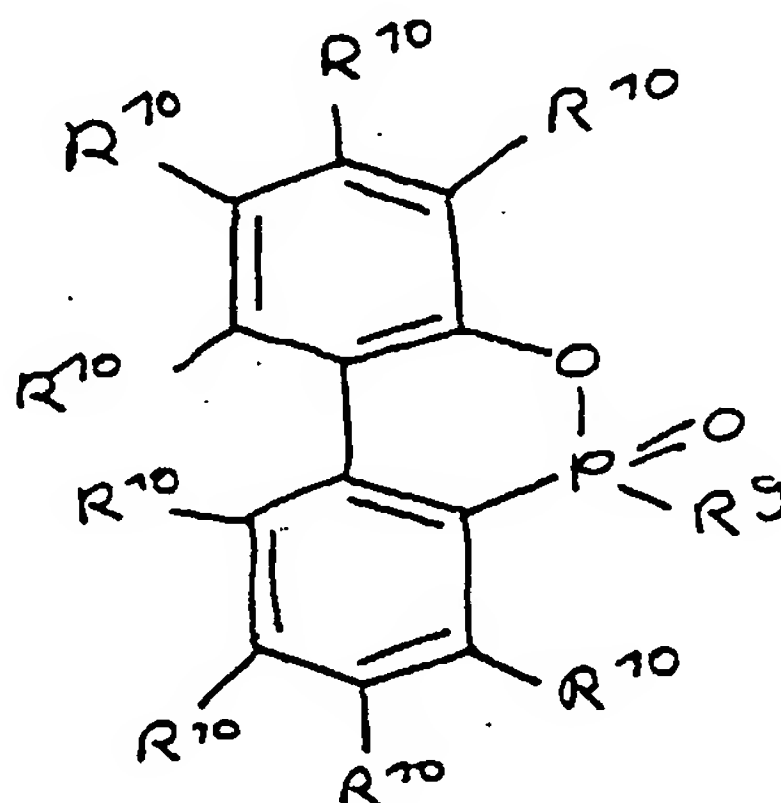
aus Epoxygruppen,  $\alpha$ ,  $\beta$ -Diolgruppen und Carbonsäure-, -ester- und -anhydridgruppen aufweist, und die darüber hinaus ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthalten kann,

als Flammenschutzmittel für Epoxidharze in unvernetzter, teilweise vernetzter oder vernetzter Form, unter Verwendung von Epoxidharzen hergestellte Erzeugnisse, und Zusammensetzungen, die niedermolekulare Epoxidverbindungen enthalten oder aus diesen bestehen, insbesondere Reaktivverdünner.

21. Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Derivat einen Phosphorgehalt von 2 bis 16 Gew.-% aufweist.

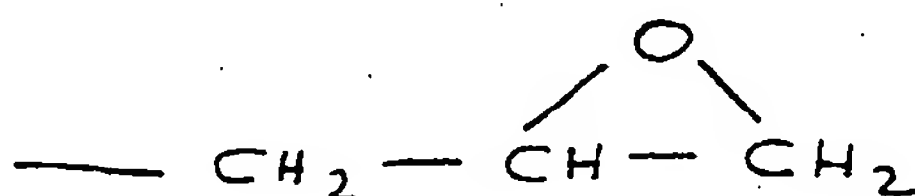
22. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste  $R^1$  bis  $R^8$  zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome enthalten.

23. Verwendung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters handelt, bei dem die Esterform der folgenden Formel entspricht:



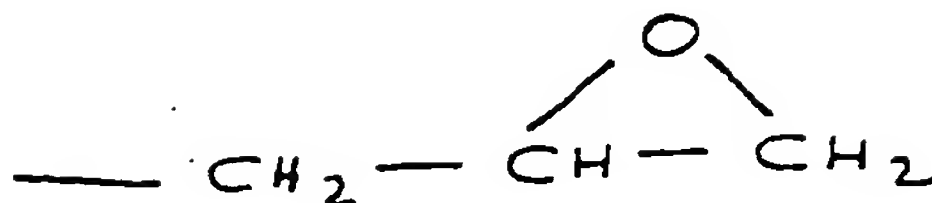
in der  $R^9$  die angegebene Bedeutung hat und die Reste  $R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste  $R^{10}$  unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

24. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^9$  von Epichlorhydrin abgeleitet ist und der Formel



entspricht.

25. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^9$  von dem Addukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin abgeleitet ist und der Formel



entspricht.

26. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>9</sup> von dem Addukt aus Bisphenol F und Epichlorhydrin oder von einer Mischung von dem Addukt aus Bisphenol F und Epichlorhydrin mit dem Addukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin abgeleitet ist.

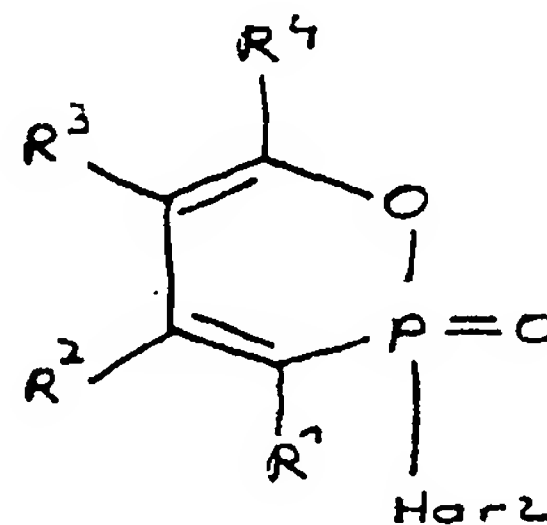
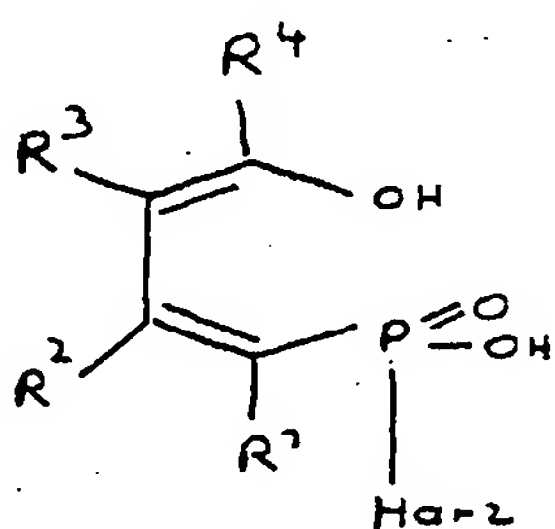
27. Verwendung nach einem der Ansprüche 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß man das Flammenschutzmittel mit dem unvernetzten oder teilweise vernetzten Epoxidharz vermischt, mindestens einen Härter zusetzt und die so erhaltene Zusammensetzung unter Aushärten in das gewünschte Erzeugnis überführt.

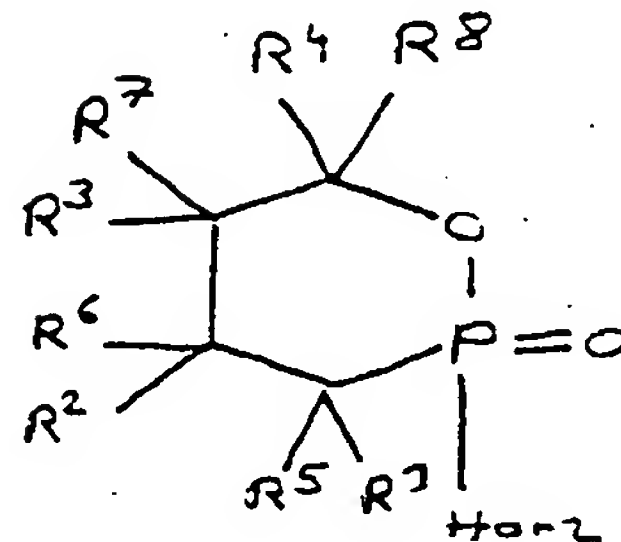
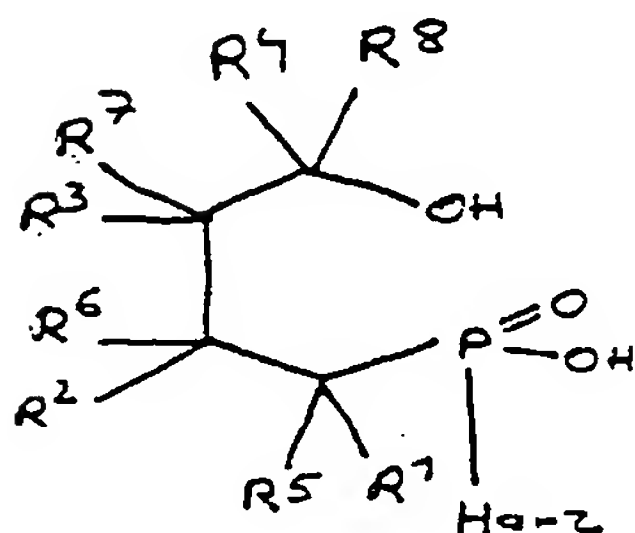
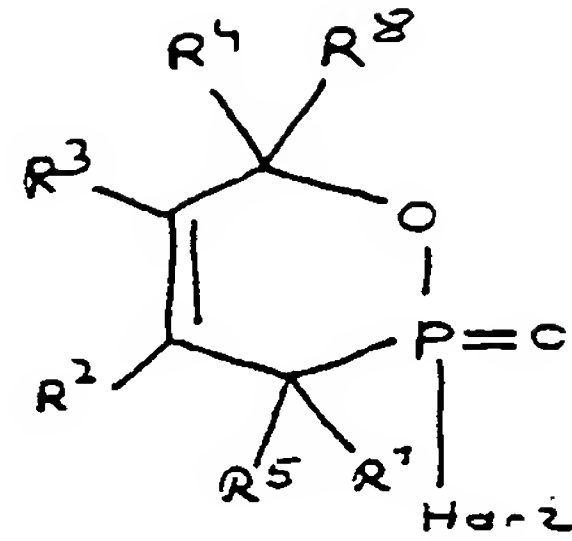
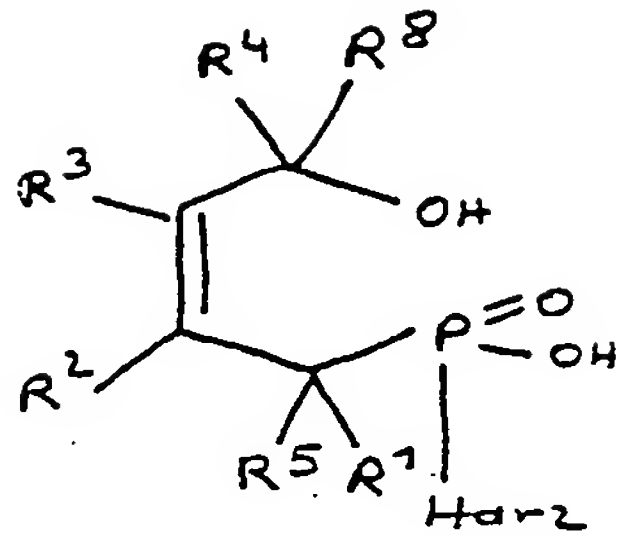
28. Flammfestes Epoxidharz in unvernetzter oder teilweise vernetzter Form oder in Form eines unter Vernetzung und Aushärtung erhaltenen Erzeugnisses, erhältlich unter Verwendung eines Flammenschutzmittels gemäß einem der Ansprüche 19 bis 27.

29. Epoxidharz nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 7 Gew.-% Phosphor in der Harzmasse enthält, wobei unter Harzmasse das Gesamtgewicht von eingesetztem Harz und Flammenschutzmittel ohne Berücksichtigung weiterer Bestandteile wie Härter, Füllstoff oder Glasfasermatte zu verstehen ist.

30. Epoxidharz nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil des Flammenschutzmittels mit dem Epoxidharz und/oder dem gegebenenfalls eingesetzten Härter reagiert hat, so daß mindestens 50 Gew.% des Phosphorgehaltes chemisch an das Epoxidharz gebunden sind.

31. Flammfestes Epoxidharz, dadurch gekennzeichnet, daß es als Teil seiner unvernetzten, teilweise vernetzten oder vernetzten Struktur Einheiten aufweist, die von mindestens einem Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihrem intramolekularen Ester abgeleitet und über deren Phosphoratom an das Harz gebunden sind, wobei die Einheiten folgenden Formeln





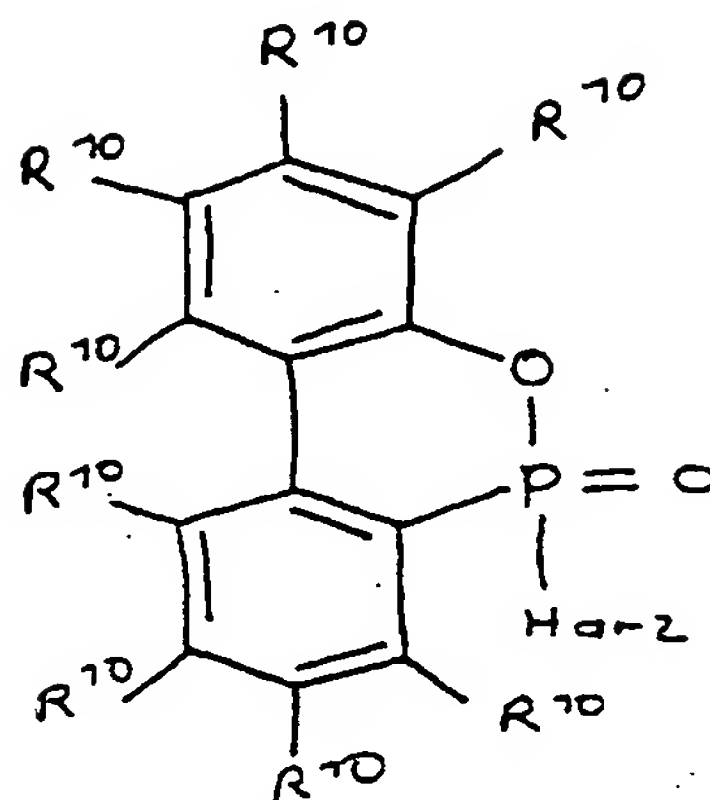
entsprechen, in denen  $R^1$  bis  $R^8$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste  $R^1$  bis  $R^8$  unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

32. Epoxidharz nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß höchstens drei der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  Wasserstoff sind.

33. Epoxidharz nach Anspruch 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 7 Gew.-% Phosphor in der Harzmasse enthält, wobei unter Harzmasse das Gesamtgewicht von eingesetztem Harz und Flammschutzmittel ohne Berücksichtigung weiterer Komponenten wie Härter, Füllstoff oder Glasfasermatte zu verstehen ist.

34. Epoxidharz nach einem der Ansprüche 31 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste  $R^1$  bis  $R^8$  zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome enthalten.

35. Epoxidharz nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß es Einheiten aufweist, die von der 4-Hydroxybutan-1-phosphinsäure oder ihrem intramolekularem Ester abgeleitet sind, wobei die Esterform der Einheiten folgender Formel entspricht:



in der die Reste  $R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste  $R^{10}$  unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

36. Verwendung des Epoxidharzes nach einem der Ansprüche 28 bis 35 zur Herstellung von Formkörpern oder Überzügen mit flammhemmenden Eigenschaften.

37. Prepregs und Verbundwerkstoffe auf der Basis von anorganischen oder organischen Verstärkungsmaterialien in Form von Fasern, Vliesen oder Geweben oder von Flächenstoffen, hergestellt aus einem Epoxidharz nach einem der Ansprüche 28 bis 35.

38. Leiterplatten aus Prepregs, hergestellt aus Glasfasergewebe und Epoxidharzmischungen nach einem der Ansprüche 28 bis 35.

39. Leiterplatten nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß die als Flammenschutzmittel verwendete Zusammensetzung von mindestens einem Derivat des intramolekularen Esters der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure abgeleitet ist.

40. Verwendung nach einem der Ansprüche 19 bis 27 beim Einsatz von Epoxidharz im Elektronikbereich, wobei die als Flammenschutzmittel verwendete Zusammensetzung von mindestens einem Derivat des intramolekularen Esters der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure abgeleitet ist.

41. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) N-Glycidylverbindungen aus aromatischen oder cycloaliphatischen Aminen oder Polyaminen verwendet.